

Etudes sur les propriétés catalytiques et électriques des semi-conducteurs

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour l'obtention du grade de Docteur ès sciences chimiques

par

JEAN DECRUE

de Genève (Suisse)

Ingénieur-chimiste diplômé de l'Université de Genève

Thèse N° 1251

Etudes sur les propriétés catalytiques et électriques des semi-conducteurs

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour l'obtention du grade de Docteur ès sciences chimiques

par

JEAN DECRUE

de Genève (Suisse)

Ingénieur-chimiste diplômé de l'Université de Genève

Thèse N° 1251



BÂLE
IMPRIMERIE BIRKHÄUSER S.A.
1956

UNIVERSITÉ DE GENÈVE
FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences, sur le préavis de Monsieur le professeur B. Susz, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 8 mars 1956.

Le doyen:
prof. *Edouard Paréjas*

Thèse N° 1251.

A MES PARENTS

A MA FEMME

Les présentes recherches furent effectuées pendant les années universitaires 1949 à 1951 dans les laboratoires et sous la direction de Monsieur le professeur H. S. Taylor, à l'Université de Princeton (U.S.A.). Elles ont été reprises et achevées au cours des années 1954 et 1955, partiellement dans les laboratoires de chimie physique de l'Université de Genève et, pour la plus grande part, dans ceux de l'Usine de Monthey de la CIBA, Société Anonyme.

Je tiens à remercier:

Monsieur le professeur H. S. Taylor, Doyen de la Graduate School de l'Université de Princeton (U.S.A.), de m'avoir accueilli dans ses laboratoires. La pensée de ce maître de la catalyse a fortement influencé le développement de ce travail.

Messieurs les professeurs E. Briner et B. Susz dont l'intérêt et l'encouragement constants me furent des plus précieux.

Le Comité des bourses d'échange d'étudiants Suisse-Etats Unis, pour l'aide qu'il m'a accordée.

J'exprime mes sentiments de profonde gratitude: au Comité de Direction de la CIBA, S.A., ainsi qu'à Messieurs les Directeurs qui se sont succédé à la tête de l'Usine de Monthey de cette société. Parmi ceux-ci je me fais un devoir de mentionner particulièrement le nom de Monsieur le Directeur Max Herold, trop tôt enlevé à l'affection et à l'estime de ceux qui l'ont connu. Je dois à leur aide et à leur compréhension, d'avoir pu, pendant deux ans, suivre l'enseignement du Professeur H. S. Taylor, puis d'avoir trouvé le temps nécessaire, en plus de celui requis par mon activité professionnelle, pour me vouer à l'achèvement de ce travail, tant à l'Université de Genève que dans les laboratoires de l'Usine de Monthey de la CIBA, Société Anonyme.

PREMIÈRE PARTIE.

Données générales; application de l'équation d'Elovich

§ 1. Introduction et bibliographie.

1.1. *H. S. Taylor*¹⁾) a démontré l'existence de deux types d'adsorption: l'une de nature physique, dite de *Van der Waals*, l'autre de nature chimique, ou chimisorption. La première a peu d'importance pour les réactions catalytiques, tout au moins aux températures utilisées dans la pratique.

Dès 1935 deux conceptions contradictoires des processus catalytiques se sont développées. L'une, basée sur des expériences conduites sur des catalyseurs « techniques », faisait ressortir l'importance et la validité de la théorie dite des « centres actifs » due à *H. S. Taylor*³⁾. L'autre tentait d'expliquer les phénomènes catalytiques uniquement en fonction des propriétés des surfaces planes de produits cristallins que l'on pouvait étudier, grâce à des techniques raffinées, à l'état de films évaporés⁴⁻⁸⁾.

La réconciliation de ces deux points de vue opposés débuta en 1950⁹⁾.

La théorie des « défauts de réseau », d'une importance primordiale dans la théorie moderne des semi-conducteurs, permet de mieux comprendre les divers phénomènes accompagnant les réactions catalytiques¹⁰⁻¹⁵⁾. Poisons et promoteurs deviennent des défauts dans le réseau cristallin du catalyseur, les premiers augmentant, les seconds diminuant l'énergie d'activation de l'adsorption¹⁶⁾.

Divers travaux¹⁷⁻²⁰⁾ montrent que « le paramètre réticulaire ne doit plus être considéré comme une cause mais comme un effet. La cause première doit être recherchée dans la structure électronique du catalyseur »⁹⁾²¹⁻²⁵⁾.

¹⁾ *H. S. Taylor*, Trans. Farad. Soc. **28**, 137 (1932).

²⁾ *H. S. Taylor*, J. Amer. chem. Soc. **53**, 578 (1931).

³⁾ *H. S. Taylor & S. C. Liang*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1306 (1947).

⁴⁾ *A. Balandin*, Z. physikal. Chem. **126**, B-2, 267 (1927).

⁵⁾ *L. E. J. Roberts & Müller*, Proc. Cambridge Philos. Soc. **37**, 82 (1941).

⁶⁾ *O. Beeck & A. Wheeler*, J. chem. Physics **7**, 631 (1939).

⁷⁾ *O. Beeck, A. Smith & A. Wheeler*, Proc. Roy. Soc. A **177**, 62 (1940).

⁸⁾ *O. Beeck*, Rev. mod. Physics **17**, 61 (1945).

⁹⁾ *H. S. Taylor*, Discussions Farad. Soc. **9**, 1 (1950).

¹⁰⁾ *J. McGeer*, Thèse, Princeton (1949).

¹¹⁾ *J. H. Almquist & C. A. Black*, J. Amer. chem. Soc. **48**, 2814 (1926).

¹²⁾ *E. W. Müller*, Z. Physik, **126**, 642 (1949).

¹³⁾ *J. Jenkins*, Reports Progr. Physics **9**, 177 (1943).

¹⁴⁾ *J. L. Pearson & J. Bardeen*, Physic. Rev. **75**, 865 (1949).

¹⁵⁾ *N. F. Mott*, Proc. Inst. Electr. Eng. **96**, 253 (1949).

¹⁶⁾ *H. S. Taylor*, réf.¹⁾, p. 4.

¹⁷⁾ *O. Beeck*, Disc. Farad. Soc. **8**, 118 (1950).

¹⁸⁾ *J. Block*, Werkstoffe und Korrosion **397** (1955).

¹⁹⁾ *L. Pauling*, The nature of the chemical bond, Cornell 1939.

²⁰⁾ *M. Boudart*, J. Amer. chem. Soc. **72**, 1040 (1950).

²¹⁾ *G. M. Schwab*, Trans. Farad. Soc. **42**, 689 (1946).

²²⁾ *D. A. Dowden*, Chemistry and Ind. **320** (1949).

²³⁾ *D. A. Dowden*, J. chem. Soc. **242** (1950).

²⁴⁾ *M. Boudart*, Thèse, Princeton (1950).

²⁵⁾ *M. Boudart*, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1531 (1952).

Dès lors on assiste à des efforts généralisés pour tenter de relier l'activité des catalyseurs à leur structure électronique, relation déjà pressentie par *Nyrop* en 1937²⁶).

La conductibilité électrique étant directement liée à la structure électronique des solides, de très nombreux auteurs ont étudié les phénomènes d'adsorption et de catalyse hétérogènes en s'aidant de mesures sur le comportement de la conductibilité électrique spécifique des catalyseurs²⁷⁻³⁷).

Avant d'exposer nos travaux, rappelons que l'on divise les semi-conducteurs en deux grandes catégories: ceux qui conduisent le courant par des électrons «libres» et ceux qui le conduisent par des «trous», appelés aussi lacunes électroniques ou trous positifs. Les semi-conducteurs appartenant à la première catégorie sont dits du type n (ZnO , TiO_2) ceux de la seconde, du type p (NiO , Cu_2O).

1.2. *La théorie de la «couche limite» de la chimisorption.* *Hauffe* et ses collaborateurs³⁸⁻⁴⁰), se basant sur les découvertes de la physique des semi-conducteurs et des redresseurs cristallins⁴¹⁻⁴⁴), ont développé une nouvelle théorie de la chimisorption dite de «la couche limite» (*Randschichttheorie der Chemisorption*) dont nous indiquerons l'essentiel.

Selon *Hauffe* on doit distinguer deux types de chimisorption, appelés resp. «chimisorption consommatrice d'électrons» (*elektronen-verbrauchende Chemisorption*) et «chimisorption fournissant des électrons» (*elektronenliefernde Chemisorption*).

Le premier type est caractérisé par le passage d'électrons du semi-conducteur vers le gaz chimisorbé. C'est celui, par exemple, de l'adsorption de O_2 par ZnO ou NiO .

Avec les semi-conducteurs du type n (ZnO) on aura une diminution du nombre des porteurs de charge dans la «couche limite» du semi-conducteur ce qui conduira au phénomène bien connu de la diminution de sa conductibilité électrique spécifique.

Selon la terminologie de *Hauffe* on parlera d'une couche limite «appauvrie».

Avec les semi-conducteurs du type p (NiO) on aura, par contre, une augmentation du nombre des porteurs de charge dans la couche limite du semi-conducteur et, par conséquent, une augmentation de sa conductibilité électrique spécifique.

²⁶) J. E. *Nyrop*, The catalytic action of surfaces, Copenhagen (1937).

²⁷) C. *Wagner* & K. *Hauffe*, Z. Elektrochem. **44**, 172 (1936).

²⁸) G. M. *Schwab*, Chim. et Ind. **70**, 868 (1953).

²⁹) K. *Hauffe*, Ergebn. exakt. Naturwiss. **25**, 193 (1951).

³⁰) C. *Wagner*, J. chem. Physics **18**, 69 (1950).

³¹) B. *Ilshner* & K. *Hauffe*, Z. Elektrochem. **58**, 382 (1954).

³²) K. *Hauffe* & H. J. *Engell*, Z. Elektrochem. **56**, 366 (1952).

³³) K. *Hauffe*, Angew. Chem. **67**, 189 (1955).

³⁴) E. J. W. *Verwey* et al., Chem. Weekbl. **44**, 705 (1948).

³⁵) G. M. *Schwab* & J. *Block*, Z. Elektrochem. **58**, 756 (1954).

³⁶) G. *Parravano*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1448 (1953).

³⁷) E. *Molinari* & G. *Parravano*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5233 (1953).

³⁸) K. *Hauffe*, Reaktionen an und in festen Stoffen (Springer 1955).

³⁹) H. J. *Engell* & K. *Hauffe*, Z. Elektrochem. **57**, 762 (1953).

⁴⁰) H. J. *Engell* & K. *Hauffe*, Z. Elektrochem. **57**, 776 (1953).

⁴¹) Voir par exemple: E. *Spenke*, Elektronische Halbleiter (Springer 1955).

⁴²) P. *Aigrain* & C. *Dugas*, Z. Elektrochem. **56**, 363 (1952).

⁴³) P. B. *Weisz*, J. chem. Physics **20**, 1483 (1952).

⁴⁴) P. B. *Weisz*, J. chem. Physics **21**, 1531 (1953).

Le second type est caractérisé par le passage d'électrons du gaz chimisorbé vers le semi-conducteur. C'est celui, par exemple, de l'adsorption de H_2 sur ZnO ou NiO.

Avec les semi-conducteurs du type n (ZnO) on aura une augmentation du nombre des porteurs de charge dans la couche limite du semi-conducteur et, parallèlement, une augmentation de sa conductibilité électrique spécifique, phénomène que *Hauffe* désigne du terme de couche limite «enrichie».

Avec les semi-conducteurs du type p (NiO) on aura, par contre, une diminution du nombre des porteurs de charge dans la couche limite du semi-conducteur et un abaissement de sa conductibilité électrique spécifique.

Cette théorie de la couche limite de la chimisorption permet d'interpréter un très grand nombre de résultats expérimentaux³⁸⁻⁴⁰⁾⁴⁵⁾⁴⁶⁾.

Etudiant, par exemple, le mécanisme de l'adsorption de O_2 sur NiO, *Hauffe*⁴⁷⁾ parvient à exprimer le volume de gaz chimisorbé V (cm^3) par :

$$V = \frac{0,855}{2} \cdot 10^{-19} \cdot \frac{kT}{eb} \cdot F (\log(t + t_0) - \log t_0) \quad (1)$$

où :

V = volume de gaz chimisorbé (cm^3 à $0^\circ C$ et 760 Torr),

k = constante de Boltzmann = $1,38 \cdot 10^{-23}$ joule/degré,

T = température de l'essai ($^\circ K$),

e = charge de l'électron = $1,6 \cdot 10^{-19}$ cb,

$b = 4 \pi ea/\epsilon$,

ϵ = constante diélectrique du semi-conducteur (farad/cm),

a = distance (cm) entre la surface du semi-conducteur et le centre de gravité des charges des particules gazeuses dans la phase de chimisorption,

F = surface du semi-conducteur (cm^2),

t = temps expérimental (min),

t_0 = constante ayant les dimensions d'un temps et dont la valeur, obtenue par approximation graphique, est égale à $(kT\epsilon/a \cdot k_0 \cdot 4 \pi e^2) \exp. (e \cdot U_0/kT)$,

k_0 = terme groupant un certain nombre de valeurs constantes,

U_0 = hauteur de la barrière d'énergie (volts) que les électrons doivent surmonter pour passer du semi-conducteur au gaz chimisorbé,

Le facteur numérique $(1 \cdot 2,30 \cdot 22400/2 \cdot 6,03) \cdot 10^{-23} = 0,855/2 \cdot 10^{-19}$ n'est valable que pour les molécules diatomiques adsorbées après dissociation en atomes. Dans le cas de molécules monoatomiques ce facteur doit être multiplié par 2.

Posant : $(22400/2 \cdot 6,03) \cdot 10^{-23} (F \cdot k \cdot T/e \cdot b) = m/\alpha'$, l'équation (1) peut s'écrire :

$$q = \frac{V}{m} = \frac{2,30}{\alpha'} \cdot \log(t + t_0) - \frac{2,30}{\alpha'} \cdot \log t_0 \quad (2)$$

où m = masse du catalyseur en g.

1.3. *L'équation d'Elovich. Zeldovich & Roginskii*⁴⁸⁾, étudiant la vitesse d'adsorption du CO sur du MnO_2 finement divisé entre -78 et -39° , trouvèrent qu'elle répondait à une expression de la forme :

$$dq/dt = a \cdot e^{-\alpha q} \quad (3)$$

⁴⁵⁾ W. J. Ljaschenko & J. J. Stepko, C. r. Acad. Sci. URSS, Sér. phys. **16**, 274 (1952).

⁴⁶⁾ H. J. Engell & K. Hauffe, Z. Elektrochem. **57**, 773 (1953).

⁴⁷⁾ V. réf. ³⁸⁾, p. 236.

⁴⁸⁾ J. Zeldovich, Acta physicochim. (URSS) **1**, 449 (1934); S. Roginskii & J. Zeldovich, ibid. **1**, 554, 595 (1935).

où:

q = volume de gaz adsorbé par chimisorption, par g de catalyseur, au temps t ; il est exprimé en cm^3 à 0° et 760 Torr,

t = temps expérimental en minutes,

a = vitesse initiale d'adsorption pour $q = 0$,

α = constante pour une température et une pression déterminées.

*Elovich & Zhabrova*⁴⁹⁾ montrèrent que l'équation (3) rendait compte d'autres phénomènes d'adsorption lente (H_2 et C_2H_4 sur Ni entre -23 et $+50^\circ$) ainsi que de la vitesse d'hydrogénation $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$. Ils indiquent la manière de vérifier l'équation et de déterminer la valeur des constantes a et α à l'aide des résultats expérimentaux: par intégration de $t = 0$ pour $q = 0$ à t l'équation (3) devient:

$$q = \frac{2,30}{\alpha} \cdot \log(t + t_0) - \frac{2,30}{\alpha} \cdot \log t_0, \quad (4)$$

$$\text{où} \quad t_0 = 1/\alpha \cdot a \quad (5)$$

Le tracé de q en fonction de $\log(t + t_0)$ donnera donc une droite de pente $2,30/\alpha$ pour une valeur déterminée de t_0 . La valeur appropriée de t_0 est obtenue par tâtonnement: lorsqu'elle est trop faible la courbe est convexe par rapport à l'axe $\log(t + t_0)$ alors qu'elle est concave par rapport à cet axe pour des valeurs trop élevées de t_0 . Une fois la valeur correcte de t_0 obtenue, on calcule la valeur d' α à partir de la pente de la droite, et la valeur de a est donnée par l'expression (5).

Dans un mémoire publié en 1952, *H. A. Taylor & N. Thon*⁵⁰⁾ montrent que l'équation d'*Elovich* s'applique aux résultats d'un grand nombre de phénomènes d'adsorption, publiés dans la littérature.

Dans la plupart des exemples étudiés par *Taylor & Thon* on constate, en examinant les tracés de q en fonction de $\log(t + t_0)$, qu'une quantité appréciable de gaz est adsorbée à l'abscisse $\log(t + t_0) = \log t_0$, donc à $t = 0$. Ce volume adsorbé initialement, de façon « massive et quasi-instantanée, échappant à la loi exponentielle » est désigné par q_{t_0} .

Les nombreux exemples étudiés par *Taylor & Thon* montrent que les valeurs de q_{t_0} , a et α varient en général de la manière suivante:

1. *Variation avec la température à pression constante.* L'augmentation de la température se traduit par:

une diminution de α ;

une augmentation de a (avec une énergie d'activation de l'ordre de 10 kcal.);

une faible augmentation de q_{t_0} . Cette dernière affirmation est d'ailleurs rendue assez aléatoire par l'incertitude relative avec laquelle q_{t_0} peut être déterminé.

2. *Variation avec la pression à température constante.* L'augmentation de la pression se traduit par:

une faible augmentation de α qui semble pouvoir être déduite des exemples étudiés par *Taylor & Thon*;

a est approximativement proportionnel à $p^{0,8}$ (p = pression du gaz);

q_{t_0} est presque strictement proportionnel à la pression p .

Il arrive quelquefois, ainsi que nous allons le montrer, que le tracé de $\log t$ en fonction de q donne déjà une ligne droite. Ceci corres-

⁴⁹⁾ *S. Y. Elovich & G. M. Zhabrova*, Z. fiz. chim. **13**, 1764, 1775 (1939).

⁵⁰⁾ *H. A. Taylor & N. Thon*, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4169 (1952).

pond à une valeur de t_0 suffisamment proche de zéro pour qu'il ne soit plus possible de distinguer cette valeur de zéro par la méthode décrite.

Taylor & Thon évaluent alors, à partir du diagramme et en première approximation, la quantité q_1 adsorbée au temps $t = 1$ min, et la constante a est calculée à l'aide de l'équation :

$$q_1 = \frac{2,30}{\alpha} \cdot \log(1 + \alpha a), \quad (6)$$

qui est évidemment identique à l'équation (4) pour $t = 1$.

Taylor & Thon ont relevé, parmi les exemples qu'ils ont étudiés, certaines anomalies de comportement, dont la signification est peut-être encore plus intéressante que celle du comportement normal décrit ci-dessus.

L'une des plus frappantes est celle où la pente de la droite change brusquement de valeur. Si α est une caractéristique de la nature des sites, cette brusque solution de continuité indiquerait le passage, à un certain moment, d'une catégorie de sites à une autre. Cette hypothèse est confirmée par les travaux de *Liang & Taylor*⁵¹ interprétés comme une preuve de l'hétérogénéité de la surface de ZnO. Par contre ces auteurs avaient démontré l'absence d'hétérogénéité dans le cas de l'adsorption de H_2 sur 2 MnO , Cr_2O_3 . Le parallélisme d'interprétation avec l'équation d'*Elovich* existe également dans ce cas et se traduit par un α de valeur constante. Ainsi les caractères d'homogénéité ou d'hétérogénéité sont révélés aussi bien par la méthode expérimentale de *Liang & Taylor* que par l'application de l'équation d'*Elovich*.

La ressemblance des équations (2) et (4) est frappante. *Hauffe* et ses collaborateurs considèrent cette similitude comme une justification de leur théorie de la couche limite de la chimisorption.

§ 2. Partie expérimentale.

2.1. Catalyseurs étudiés et mode de préparation. Ce premier mémoire porte sur l'étude de l'adsorption de H_2 sur deux catalyseurs de grande importance industrielle et appartenant à la classe des semi-conducteurs: oxyde mixte de zinc et de chrome (ZnO , Cr_2O_3) dans la proportion pondérale $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3 = 2/1$ (désigné dans ce mémoire par le symbole $2\text{ZnO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$) et sulfure de tungstène WS_2 .

$2\text{ZnO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$. L'application industrielle la plus importante de ce catalyseur est la synthèse du méthanol à partir de CO et H_2 ⁵¹⁻⁵⁴). *G. Natta*⁵⁵) a récemment publié un important travail sur ce sujet, étudiant en détail la cinétique de la réaction et la structure de cet oxyde mixte à laquelle *Hüttig* a consacré une étude bibliographique étendue⁵⁶). Rappelons que ZnO est un semi-conducteur du type n tandis que Cr_2O_3 est du type p d'une nature spéciale⁵³).

Mode de préparation. Des solutions 0,1-m. de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (produit puriss. de *Schering*) et de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (produit C. P. de *Baker*) ont été mélangées dans le rapport $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3 = 2/1$ et neutralisées à la température ordinaire par NH_4OH dilué. Après filtration le précipité jaune est séché 5 h à $100-110^\circ$, puis la température est élevée lentement et maintenue à 400° encore 5 h. Après refroidissement le catalyseur utilisé pour les mesures d'adsorption est pesé, réduit *in situ* 10 h dans un courant d'hydrogène à $400-410^\circ$. L'oxyde destiné aux déterminations de conductibilité électrique spécifique décrites dans le mémoire suivant a été tout d'abord tamisé à une grosseur de grains uniforme, pesé et réduit dans les mêmes conditions que ci-dessus.

⁵¹) D. R. P. 293.787.

⁵²) Brevet fr. 540.543.

⁵³) *Kirk-Othmer*, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. III.

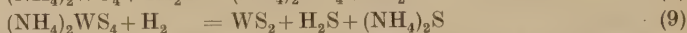
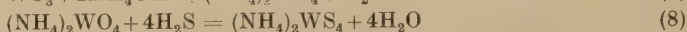
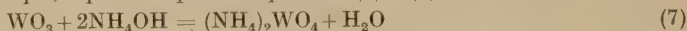
⁵⁴) FIAT, Final Report 888 (1946).

⁵⁵) *G. Natta*, J. Chim. phys. **51**, 702 (1954).

⁵⁶) *F. Hüttig*, Handbuch der Katalyse, **VI**, 454 et suiv. (Springer 1943).

WS₂. Ce sulfure est principalement utilisé dans les réactions de cracking et de deshydrogénations catalytiques pratiquées dans les industries du pétrole et du charbon⁵⁷), dans un procédé catalytique de fabrication de l'eau lourde⁵⁸)⁵⁹) ainsi que pour des isomérisations et hydrogénations destructives⁶⁰). A l'état frais WS₂ contient toujours un léger excès de soufre et serait un semi-conducteur du type p.

Mode de préparation. Nous avons utilisé le mode de fabrication le plus intéressant au point de vue technique, représenté par les équations (7) à (9):



La précipitation par H₂S a été favorisée par l'adjonction d'alcool à la solution de (NH₄)₂WO₄. Le sulfotungstate, filtré et soigneusement lavé, est porté lentement et maintenu 10 h à 110°.

Après refroidissement le catalyseur destiné aux mesures d'adsorption est pesé, puis réduit *in situ* dans un courant d'hydrogène à une température augmentant lentement, puis maintenue 10 h à 400°.

Le sulfotungstate utilisé pour les déterminations de conductibilité électrique spécifique décrites dans le mémoire suivant a été tamisé à une grosseur de grains uniforme puis pesé et réduit dans les mêmes conditions.

2.2. *Mesures d'adsorption de l'hydrogène.* a) *L'appareillage* utilisé était du type couramment employé dans les laboratoires du Prof. H. S. Taylor, tel qu'il a été décrit par Taylor & Strother⁶¹) et modifié par Liang³) (v. fig. 1). L'évacuation du système est assurée par une pompe à mercure placée après une pompe à huile (type Hyvac). L'appareillage étant entièrement construit en tubes pyrex soudés, on parvient à le rendre étanche à des pressions de 10⁻⁴ Torr et même moins, mesurées par la jauge de McLeod (15). Un autre appareillage, utilisé ultérieurement dans les laboratoires de l'usine de Monthey de la CIBA S.A., ne diffère de celui représenté à la fig. 1 que par quelques détails: l'ascarite fut remplacée par le silicagel et le nombre des tubes remplis de P₂O₅ fut porté à deux. Une pompe à mercure à triple étage (modèle 3 Q 5 de Schott und Gen.) permit de remplacer la pompe à huile par une trompe à eau ordinaire. En outre, ce second appareil, utilisé pour la détermination des isothermes d'adsorption de H₂ sur WS₂ destinées à la vérification de l'équation d'Elovich, a été conçu de manière à permettre d'effectuer simultanément deux expériences indépendantes l'une de l'autre. Les positions 16, 17, 18, 19, a, b, e, f et g ont donc été doublées et le robinet d a été remplacé par un robinet à 3 voies ce qui permettait de mesurer la pression dans l'une ou l'autre des deux moitiés de l'appareillage.

Les photographies⁶²) I à III donneront une idée de l'ensemble de cet appareillage, qui fut, à la fin de ce travail, adapté aux déterminations de conductibilité électrique spécifique effectuées selon une nouvelle méthode décrite dans le mémoire suivant

b) *Gaz utilisés.* L'hélium, l'azote et l'hydrogène commerciaux ordinaires ont été purifiés par passages successifs sur du cuivre chauffé à 450° (14), de l'ascarite (13), de l'amianté platiné chauffé à 250° (12), de l'ascarite (11) et du pentoxyde de phosphore (10). L'hélium américain obtenu à partir de gaz naturels contenant encore de l'azote et une faible quantité d'hydrocarbures, ces impuretés ont été éliminées par condensation dans une trappe remplie de charbon actif refroidie par l'air liquide.

Les gaz utilisés pour la détermination des volumes «nuisibles» (He ou N₂), ainsi que l'hydrogène servant aux mesures d'adsorption, sont stockés, après purification, dans les ballons (7) et (8). De là ils peuvent être transférés dans la burette de mesure (16), entourée d'une jaquette d'eau (17) la maintenant à la température du laboratoire.

⁵⁷) M. Pier, Z. Elektrochem. **53**, 291 (1949).

⁵⁸) U.S.P. 2.690.379 (1954).

⁵⁹) Chem. Ing. Technik **27**, 607 (1955).

⁶⁰) H. Friz, Z. Elektrochem. **54**, 538 (1950).

⁶¹) H. S. Taylor & O. Strother, J. Amer. chem. Soc. **55**, 586 (1934).

⁶²) Nous remercions M. J. J. Desbaillets, Dr ès Sciences, auteur de ces photographies.

c) *Mode opératoire.* Les volumes nuisibles (de l'ordre de 20 cm³ à 760 Torr pour les deux appareillages) ont été déterminés à l'aide d'hélium (ou d'azote). Les catalyseurs ont été maintenus 10 h dans le vide à 400–410° entre chaque série de mesures, selon la méthode appliquée systématiquement dans les laboratoires du Prof. *Taylor*. Les diverses déterminations ont été effectuées aux pressions de 760, 380 et 190 Torr et à des températures variant de 0 à 184°, obtenues au moyen de bains de glace fondante ou de liquides appropriés maintenus à l'ébullition. Les volumes d'hydrogène adsorbés, exprimés en cm³ aux conditions normales, sont rapportés à 10 g de catalyseur, pesés avant la réduction *in situ*. Les burettes à gaz utilisées permettaient une précision de lecture de $\pm 0,01$ cm³.

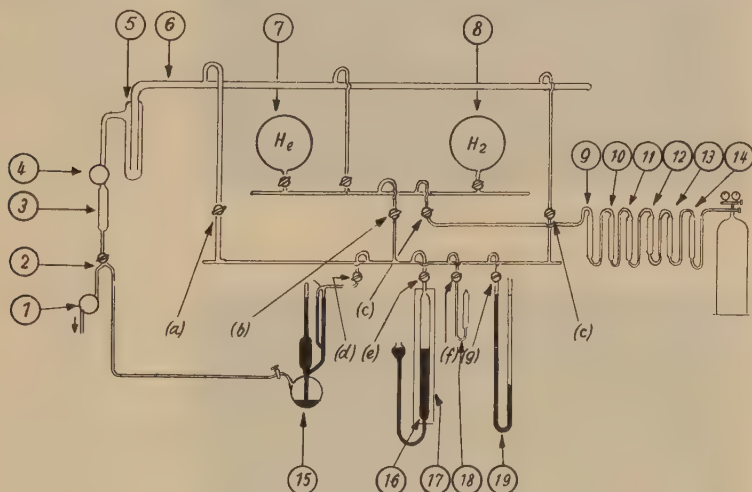


Fig. 1.

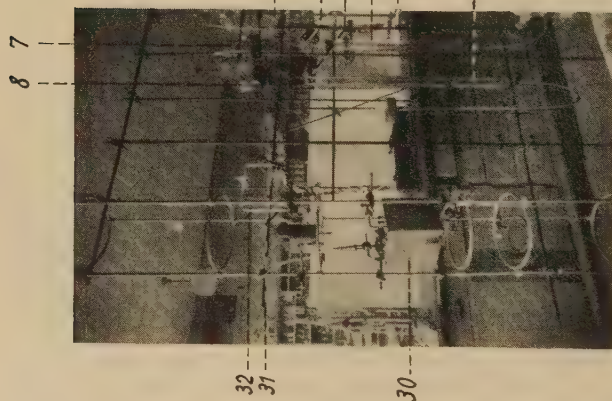
- | | |
|--|-----------------------|
| ① Pompe à huile (Hyvac) | ⑭ Cuivre (450°C) |
| ② Robinet à 3 voies | ⑮ Jauge de McLeod |
| ③ Tour de séchage (ascarite) | ⑯ Burette à gaz |
| ④ Pompe à mercure | ⑰ Jaquette d'eau |
| ⑤ Trappe à air liquide | ⑱ Chambre de catalyse |
| ⑥ Ligne principale, pyrex, $\varnothing \sim 20$ mm | ⑲ Manomètre à mercure |
| ⑦ Ballon de stockage de He (1500 cm ³) | (a) } Robinets |
| ⑧ Ballon de stockage de H ₂ (1500 cm ³) | (b) } |
| ⑨ Charbon actif | (c) } |
| ⑩ P ₂ O ₅ | (d) } |
| ⑪ Ascarite | (e) } |
| ⑫ Amiante platiné (250°C) | (f) } |
| ⑬ Ascarite | (g) } |

2.3. *Mesures sur 2ZnO, Cr₂O₃.* Chaque essai a été effectué sur 10 g de catalyseur, pesés avant la réduction *in situ*. Les mesures d'adsorption de H₂ furent effectuées aux pressions de 760, 380 et 190 Torr et, pour chacune d'elles, aux températures de 0, 54, 80 et 111°.

Deux techniques furent utilisées pour les mesures à 760 Torr. La première (v. courbe I de la fig. 2) est identique à celle qui fut utilisée pour la première fois par *Taylor & Liang*³; elle consiste à augmenter la température dans l'ordre 0, 54, 80, 111°, puis à la diminuer dans l'ordre inverse.

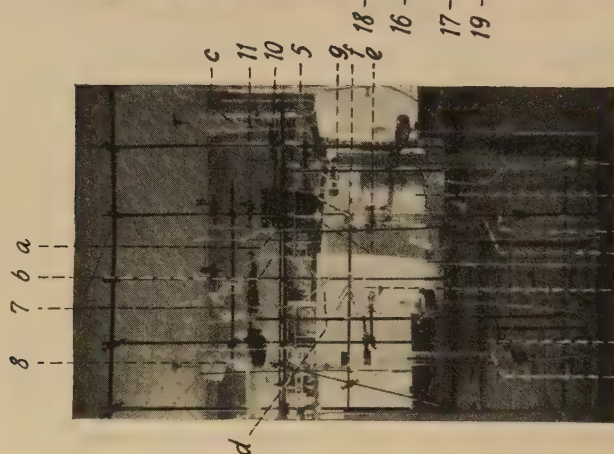
La courbe I de la fig. 2 est identique aux courbes des fig. 1 et 2 de *Taylor & Liang*³; une élévation de température provoque une désorption très rapide, pratiquement instantanée, suivie après quelques minutes d'une réadsorption, d'abord rapide, puis se ralentissant au fur et à mesure que l'on se rapproche de l'équilibre. Par contre, en abaissant

Photo I



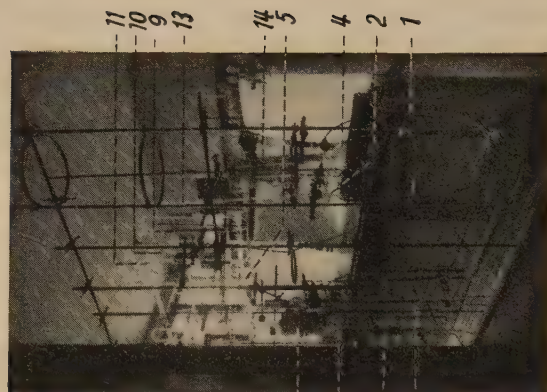
- a, b, c, } Robinets à vide
 e, f, g }
 d Robinet à 3 voies
 30 Bain d'huile réglable
 31 Vers le condensateur étalon
 32 Vers le condensateur de mesure
 8 Ballon de stockage de H_2
 7 Ballon de stockage de N_2

Photo II



- 15 Jauge
 16 Burettes de mesure (25 cm³)
 17 Jaquettes d'eau des burettes
 18 Fours des chambres à catalyse
 19 Manomètres à mercure

Photo III



- 1 Vers la trompe à eau
 2 Robinet à 3 voies
 4 Pompe à mercure
 5 Trappe à air liquide
 9 Charbon actif
 10 Silicagel + P_2O_5
 11 Silicagel + P_2O_5
 13 Silicagel
 14 Cu chauffé à 450°C

la température, on n'observe pas de désorption mais l'on note une adsorption rapide, se ralentissant de plus en plus au voisinage de l'équilibre. Ce phénomène est expliqué par Taylor & Liang³⁾ sur la base de l'hétérogénéité de la surface du catalyseur. L'augmentation du volume de gaz adsorbé à la suite d'une diminution de la température est sensiblement égale à la quantité désorbée presque instantanément lors d'une élévation de la température. Si l'on soumet un catalyseur à une série de températures décroissantes $T_1 > T_2 > T_3 \dots$ on observera une augmentation des volumes adsorbés $V_1' < V_2' < V_3'$. Si l'on élève ensuite les températures dans l'ordre $T_3 < T_2 < T_1$ on devrait observer une diminution des volumes adsorbés $V_3' > V_2'' > V_1''$ avec $V_2' = V_2''$ et $V_1' = V_1''$.

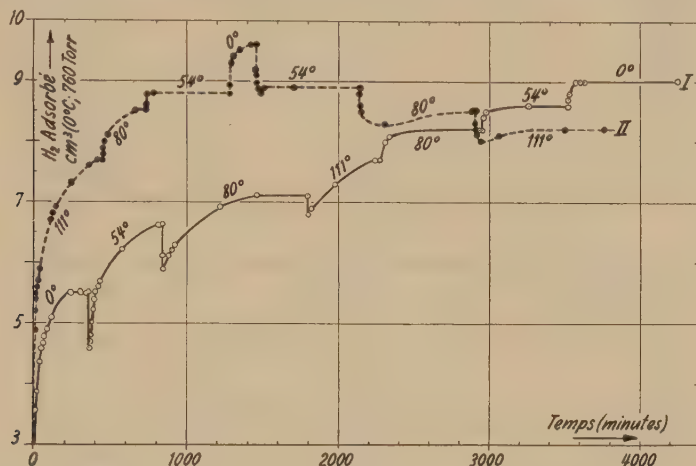


Fig. 2.

Adsorption de H_2 sur $2ZnO.Cr_2O_3$ à 760 Torr (poids du catalyseur: 10 g).

—○— Méthode I

---●--- Méthode II

La seconde technique, appliquée pour la détermination des autres courbes d'adsorption figurant dans ce travail, a effectivement fourni ce résultat (v. courbe II, fig. 2). Elle utilise un ordre inverse dans la variation des températures: 111, 80, 54, 0, 54, 80, 111°. Les valeurs des volumes adsorbés à une température déterminée, lors de la mesure par diminution de la température, concordent d'une manière très satisfaisante avec celles obtenues lors de la mesure par augmentation de la température.

Cette seconde méthode fut également utilisée pour les mesures aux pressions de 380 et 190 Torr, aux mêmes températures que ci-dessus (v. les courbes III et IV de la fig. 3 sur laquelle la courbe II de la fig. 2 a été reproduite de manière à faciliter la comparaison des résultats obtenus aux trois pressions).

2.4. Mesures sur WS_2 . Les mesures, effectuées par les mêmes procédés, furent réalisées sur 7,124 g de catalyseur (correspondant à 10 g de sulfotungstate d'ammonium pesés avant leur réduction en sulfure de tungstène) aux pressions de 760 et 380 Torr à 184, 154, 111, 80, 54, 0°; et à celle de 190 Torr à 184, 132, 111, 80, 54 et 0° (v. les courbes I (760 Torr), II (380 Torr) et III (190 Torr) de la fig. 4).

2.5. Détermination d'isothermes destinées à la vérification de l'équation d'Elovich. a) Mesures sur $2ZnO.Cr_2O_3$. A la suite des travaux de Taylor & Thon sur l'équation d'Elovich, nous avons vérifié cette équation par quelques déterminations d'isothermes sur $2ZnO.Cr_2O_3$, obtenues par la méthode habituelle, mais s'étendant sur une durée beaucoup plus longue que ce n'est généralement le cas.

Le catalyseur utilisé est le même que celui qui a servi aux déterminations mentionnées au § 2.3. Les isothermes obtenues à 760 Torr et aux températures de 80, 111 et 132° sont représentés par les courbes I (80°), II (111°) et III (132°) de la fig. 5.

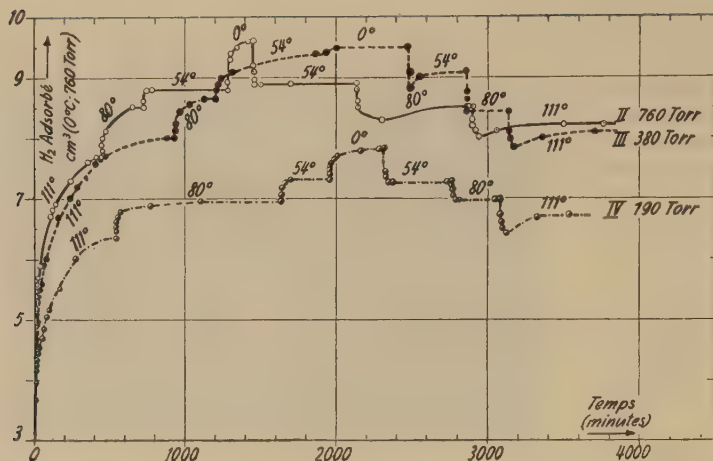


Fig. 3.

Adsorption de H_2 sur $2ZnO, Cr_2O_3$ (poids du catalyseur: 10 g).

—○— II 760 Torr —●— III 380 Torr —○— IV 190 Torr

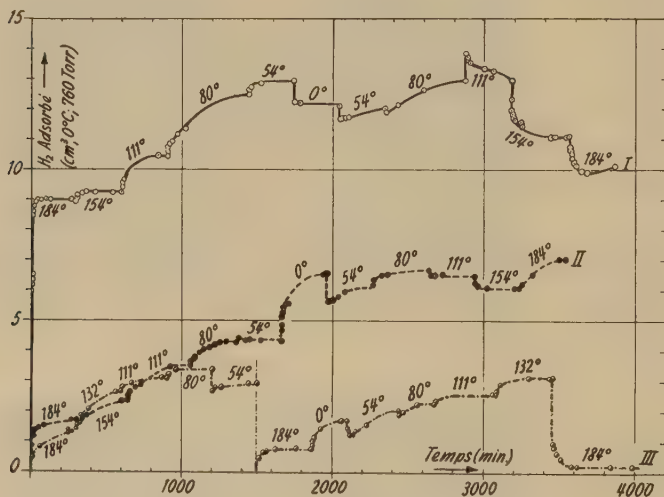


Fig. 4.

Adsorption de H_2 sur WS_2 I (poids du catalyseur: 10 g $(NH_4)_2WS_4$).

—○— I 760 Torr —●— II 380 Torr —○— III 190 Torr

Les énergies apparentes d'activation, calculées pour l'adsorption totale, à partir de ces isothermes, sont de l'ordre de 10–15 kcal.

Le calcul au moyen de l'équation d'Elovich montre que l'on est en présence d'un cas où l'adsorption initiale très forte se transforme ensuite progressivement en une adsorption lente.

Le diagramme de q (volume d'hydrogène adsorbé par g de catalyseur) en fonction de $\log t$ (temps expérimental exprimé en min) donne pratiquement une ligne droite, ce qui signifie que t_0 est trop petit pour être différencié de zéro, tout au moins par la méthode graphique utilisée. Dans ce cas on a déterminé a à l'aide du procédé indiqué au § 1.3.

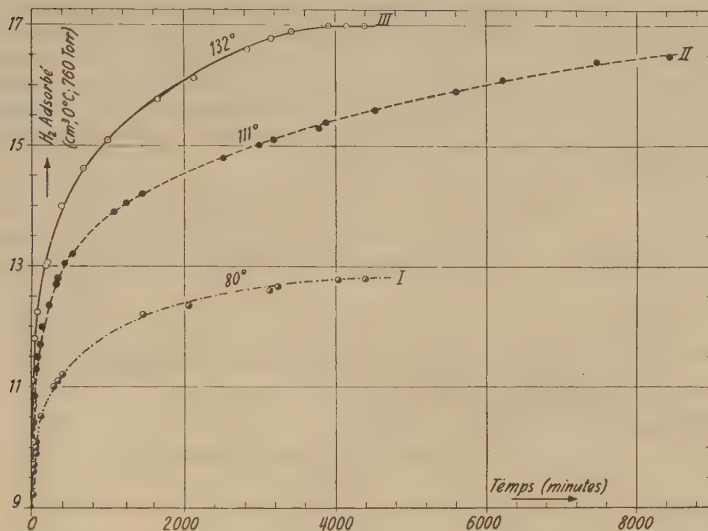


Fig. 5.

Vitesse d'adsorption à 760 Torr de H_2 sur $2ZnO.Cr_2O_3$ (poids du catalyseur: 10 g).

—○— III 132°C --●-- II 111°C -○- I 80°C

Les tracés de q en fonction de $\log t$ sont reproduits à la fig. 6 dont les droites I, II et III représentent respectivement les mesures effectuées à 80, 111 et 132°. Cette figure montre que l'équation d'Elovich est satisfaite d'une manière très suffisante pour ce catalyseur à la pression et aux températures étudiées. Les valeurs de t_0 , α , a et q_1 sont reportées dans le tableau I, déjà publié par Taylor & Thon⁵⁰) d'après nos mesures.

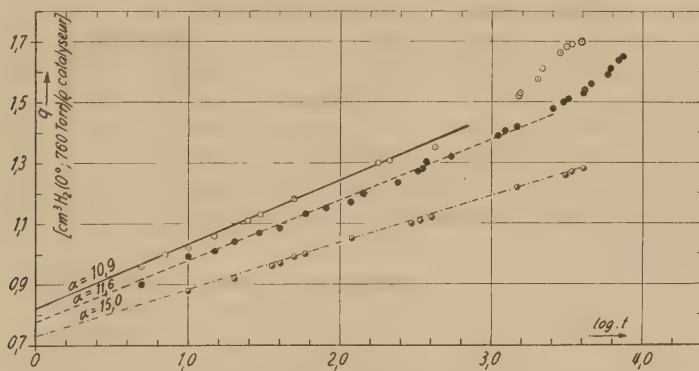


Fig. 6.

Adsorption de H_2 sur $2ZnO.Cr_2O_3$ à 760 Torr (trace selon Elovich).

III —○— 132°C $q_1 = 0,82$ II --●-- 111°C $q_1 = 0,78$ I -○- 80°C $q_1 = 0,73$

Tableau I.

° C	t_0	α	a	q_1
80	0	15,0	3800	0,73
111	0	11,6	730	0,78
132	0	10,9	650	0,82

On voit que les valeurs de α et q_1 varient avec la température conformément aux règles générales émises par *Taylor & Thon* (v. § 1.3): diminution de α , faible augmentation de q_1 . Par contre le comportement de a est l'inverse: au lieu de l'augmentation normale due à l'élévation de la température nous avons ici une diminution. Une anomalie semblable a été signalée par *Taylor & Thon* pour les résultats de *H. S. Taylor & Ogden*⁶³⁾ par l'adsorption de H_2 sur un autre oxyde mixte ZnO, MoO_3 confirmés par les résultats de *Sastri & Ramanathan*⁶⁴⁾ sur le même catalyseur.

b) *Mesures sur WS₂*. Le catalyseur utilisé pour ces essais, désigné par WS₂ II, a été préparé selon la méthode décrite au § 2.4. La quantité employée a été, comme précédemment, de 7,124 g. Les isothermes d'adsorption ont été obtenues aux pressions de 760, 380 et 190 Torr et aux températures de 0, 54, 80, 111 et 184° C (v. fig. 7).

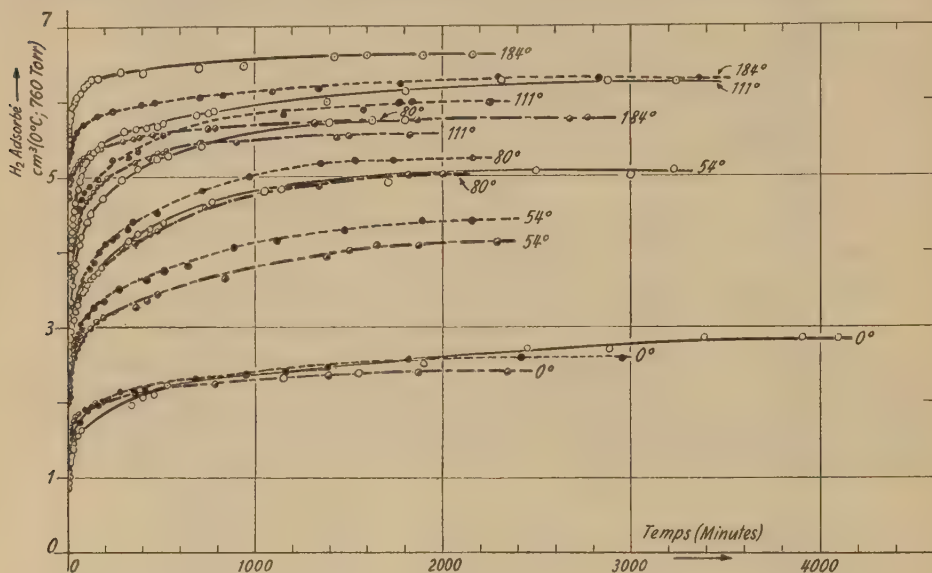


Fig. 7.

Vitesses d'adsorption de H_2 sur WS₂ II (poids du catalyseur: 10 g $(NH_4)_2WS_4$).

—○— 760 Torr ---●--- 380 Torr - - -○- - 190 Torr

Le rapport des volumes maxima adsorbés à 380 et 760 Torr ($V_{m\ 380}/V_{m\ 760}$), ainsi que celui des volumes maxima adsorbés à 190 et 380 Torr ($V_{m\ 190}/V_{m\ 380}$) a été calculé pour les différentes températures (tableau II).

Tableau II.

° C	184	111	80	54	0	Moyennes
$V_{m\ 380}/V_{m\ 760}$	0,95	0,96	0,91	0,88	0,91	0,925
$V_{m\ 190}/V_{m\ 380}$	0,92	0,93	0,96	0,94	0,93	0,936

La concordance de ces rapports et de leur moyenne est très satisfaisante. Elle constitue, à notre avis, une preuve supplémentaire de la remarquable stabilité et de la résistance au vieillissement du catalyseur WS₂ dont le même échantillon a été utilisé pendant plusieurs mois.

⁶³⁾ *H. S. Taylor & H. R. Ogden*, Trans. Faraday Soc. **30**, 1178 (1934).

⁶⁴⁾ *M. V. C. Sastri & K. V. Ramanathan*, J. physic. Chemistry **56**, 220 (1952).

Calculant les énergies apparentes d'activation pour l'adsorption totale à partir des courbes de la fig. 7 à l'aide de la méthode utilisée par l'école de Taylor³⁾, on a trouvé des valeurs variant de 8 à 12 kcal.⁶⁵⁾.

Pour les calculs de vérification de l'équation d'Elovich, les volumes mesurés ont été ramenés à q cm³ de H₂ (0°; 760 Torr) par g de WS₂.

Les tracés des valeurs de q en fonction de $\log(t+t_0)$ sont reproduits, pour ces divers essais, à la fig. 8.

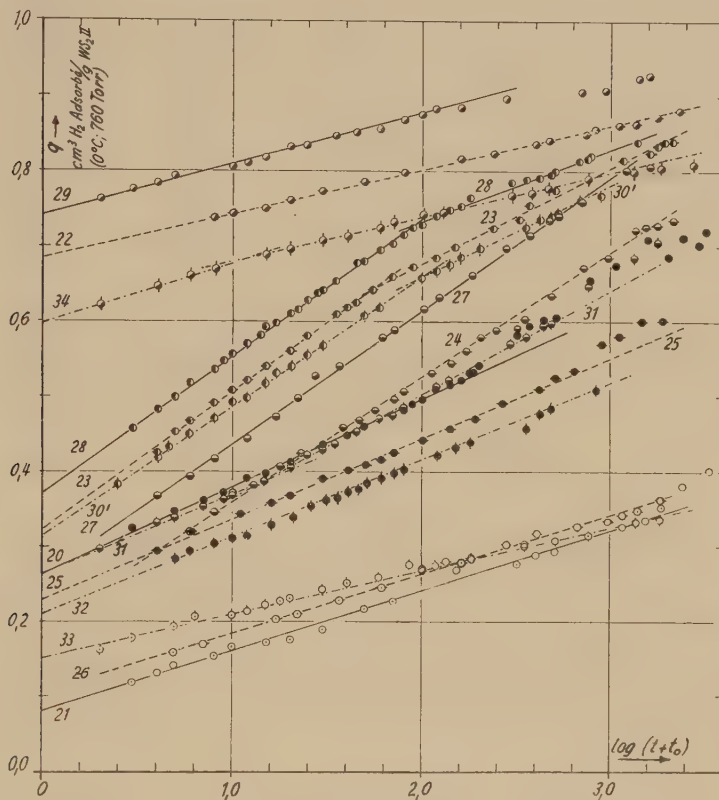


Fig. 8.

—○— 760 Torr - - -○- - 380 Torr ·····○···· 190 Torr
 ○ 0°C ● 54°C ○ 80°C ● 111°C ● 184°C

Les valeurs de t_0 , α , q_0 ou q_1 (selon que $t_0 \neq 0$ ou $= 0$) sont résumées dans le tableau III.

Lorsque t_0 était trop petit pour être différencié de zéro par la méthode graphique, l'approximation utilisée par Taylor & Thon, décrite au § 1.3, a été employée pour l'estimation de la quantité d'hydrogène adsorbée au cours de la première minute (q_1). Le calcul de α a été effectué au moyen de l'équation (6).

La figure 8 montre que l'équation d'Elovich est satisfaite pour la majeure partie de la quantité totale adsorbée à chaque température. Les mesures ont été chaque fois prolongées jusqu'à ce que l'on ne puisse plus mesurer une augmentation d'adsorption pendant au moins deux heures, c'est-à-dire pratiquement jusqu'à saturation. Désignant cette

⁶⁵⁾ La signification très douteuse des valeurs obtenues par ce procédé de calcul a été mise en évidence par Taylor & Liang³⁾.

quantité maximum par q_m , on constate que les valeurs de la quantité q_E pour laquelle l'équation d'Elovich est encore satisfaite varient de $0,835 \cdot q_m$ (pour 190 Torr et 54°) à $1,0 \cdot q_m$ (pour 380 Torr et 184° ainsi que pour 190 Torr et 0°).

Tableau III.

Essai	p (Torr)	$^\circ \text{C}$	t_0	α_1	α_2	a	q_{t_0} ou q_1
21	760	0	0	29,2	23,5	0,34	0,082
20		54	0	19,6		9,04	0,264
27		80	2	13,0		0,039	0,313
28		111	0	12,6		8,62	0,372
29		184	0	32,8		$1,1 \cdot 10^9$	0,731
26	380	0	2	29,8	17,0	0,017	0,128
25		54	1	21,6		0,046	0,229
24		80	3	13,9		0,024	0,273
23		111	0	12,6		4,65	0,324
22		184	0	41,2		$4,3 \cdot 10^{10}$	0,685
33	190	0	0	20,0	16,7	0,99	0,152
32		54	1	22,6		0,043	0,210
31		80	0	21,5		13,40	0,264
30'		111	0	13,4		5,13	0,315
34		184	0	27,7		$2,7 \cdot 10^5$	0,595

§ 3. Discussion des résultats obtenus; exposé d'une méthode modifiée pour le calcul des constantes de l'équation d'Elovich.

3.1. Résultats obtenus avec WS_2 II. a) Valeurs de q_1 et q_{t_0} (v. tableau III et fig. 8).

1. A pression constante. La quantité q_1 ou q_{t_0} augmente avec la température, ce qui est conforme à la règle générale indiquée plus haut. A noter le saut brusque entre 111 et 184° qui se répète aux trois pressions étudiées.

2. A température constante. D'après Taylor & Thon, q_{t_0} est en général proportionnel à la pression. Le tableau III indique effectivement une diminution de cette quantité avec l'abaissement de la pression, sauf à 0° où l'on observe curieusement un effet inverse, les valeurs de q_1 , ou q_{t_0} , étant égales à 0,082; 0,128; 0,152 à 760, 380 et 190 Torr.

Les rapports des valeurs de q_1 (ou q_{t_0}) à 380 et 760 Torr ($q_{t_0,380}/q_{t_0,760}$) ainsi que ceux de q_1 (ou q_{t_0}) à 190 et 380 Torr ($q_{t_0,190}/q_{t_0,380}$) ont été calculés pour les diverses températures (v. tableau IV).

Tableau IV.

$^\circ \text{C}$	184	111	80	54	0	Moyennes
$q_{t_0,380}/q_{t_0,760}$	0,94	0,87	0,87	0,87	1,56	1,02
$q_{t_0,190}/q_{t_0,380}$	0,87	0,97	0,97	0,92	1,19	0,98

Le tracé des différentes valeurs de q_1 (ou q_{t_0}) en fonction de la température (fig. 9) fait ressortir d'une manière plus explicite certains faits implicitement contenus dans le tableau IV. Les plus frappants sont:

L'alignement quasi-rigoureux des valeurs de q_1 (ou q_{t_0}) à 54, 80 et 111° pour les trois pressions étudiées.

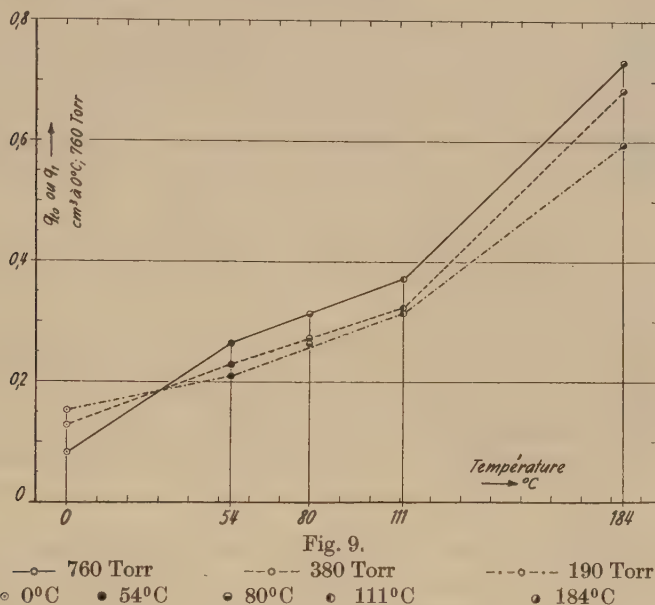


Fig. 9.

Le parallélisme presque parfait entre 54 et 111° aux trois pressions, continuant jusqu'à 184° pour les pressions de 760 et 380 Torr.

L'intersection des trois isobares en un point unique correspondant à 30,5°.

b) *Valeurs de α* . La fig. 8 montre l'existence de trois types de courbes: droites pour lesquelles α est constant, et celles où la valeur de α change brusquement, soit en augmentant, soit en diminuant.

Il est assez frappant de constater que ce dernier phénomène se reproduit régulièrement à 80° et que la diminution de la température semble le favoriser. De brusques variations de α ont également été signalées par Taylor & Thon.

1. *Variation à pression constante*. Conformément à la règle générale émise plus haut, la valeur de α diminue avec l'élévation de la température. Cependant, entre 111 et 184° nous avons une nette anomalie, α augmentant brusquement et ceci aux trois pressions étudiées. Un phénomène identique a été relevé par Taylor & Thon pour les résultats obtenus par Taylor & Ogden⁶³) dans leur étude de l'adsorption de H_2 par ZnO, MoO_3 , où α , diminuant régulièrement avec l'élévation de la température, augmente brusquement entre 132 et 154°, passant de 1,5 à 12,0.

2. *Variation à température constante.* Il semble que α tende à augmenter avec la diminution de la pression, ce qui est conforme aux observations de *Taylor & Thon*. C'est à dessein que nous employons le terme tendance: à 0° et 184° nous observons en effet un comportement différent, avec une diminution aux pressions de 380 et 190 Torr.

c) *Valeurs de a.* 1. *Variation à pression constante.* Dans la plupart des exemples fournis par la littérature, a augmente avec l'élévation de la température. Nous avons déjà signalé le comportement inverse relevé par *Taylor & Thon* dans le cas du $\text{ZnO}, \text{MoO}_3^3$). Le tableau III indique également ce genre d'anomalie, déjà notée pour nos mesures sur $\text{ZnO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$, se produisant entre 54 et 80° à 760 et 380 Torr, ainsi qu'entre 0 et 54° et entre 80 et 111° , à 190 Torr.

Le fait le plus frappant concernant la variation de a à pression constante est cependant le saut énorme entre 111 et 184° , que l'on retrouve aux trois pressions.

d) *Valeurs de t_0 .* Dans la plupart des cas le tracé de q en fonction de $\log t$ donne une ligne droite. Il s'agit donc d'un genre d'adsorption analogue à celui observé précédemment sur l'oxyde mixte $\text{ZnO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$: une adsorption initiale très forte se transformant ensuite progressivement en une adsorption lente. Dans quelques cas seulement $t_0 \neq 0$ (essais 27, 26, 25, 24 et 32), avec une valeur maximum de 3 pour l'essai 24 à 760 Torr et 80° .

Dans la majorité des cas, t_0 a donc été trouvé égal à zéro. Cela signifie-t-il que t_0 est vraiment égal à zéro ou qu'il est simplement trop petit pour être distingué de zéro par la méthode d'évaluation utilisée?

Par définition $t_0 = 1/\alpha a$. Pour que $t_0 \rightarrow 0$ il faut que soit $\alpha \rightarrow \infty$, soit $a \rightarrow \infty$ ou encore que a et $\alpha \rightarrow \infty$ ce qui, du fait de la signification de ces deux constantes, paraît impossible.

Si d'autre part nous nous référons aux travaux de *Hauffe*, nous devons également admettre que t_0 ne peut être égal à zéro.

Nous pensons donc que t_0 ne peut être égal à zéro mais peut s'en approcher suffisamment pour qu'il ne soit plus possible de lui attribuer une valeur différente de zéro au moyen de la méthode utilisée.

Taylor & Thon, on l'a vu, ont alors recours à l'équation (6) pour le calcul de a , en prenant pour q_1 la quantité de gaz adsorbée au temps $t = 1$ minute. Ceci, et ces auteurs le disent bien, est une approximation, le temps d'une minute étant, dans ces cas là, vraisemblablement très long par rapport à la valeur réelle de t_0 .

3.2. *Méthode algébrique de calcul des constantes de l'équation d'Elovich.* Nous avons établi une méthode purement algébrique de calcul des valeurs numériques des constantes α et a de l'équation d'Elovich ainsi que de q_{t_0} , pour tenter d'éliminer l'incertitude sur t_0 de la détermination graphique préconisée par *Taylor & Thon* et décrite ci-dessus.

L'équation d'Elovich $dq/dt = a \cdot e^{-\alpha q}$ peut se mettre sous la forme

$$\log (dq/dt) = \log a - (\alpha/2,30) \cdot q, \quad (10)$$

soit approximativement:

$$\log (\Delta q/\Delta t) \cong \log a - (\alpha/2,30) \cdot \bar{q}, \quad (11)$$

où $\bar{q}$ est la valeur moyenne de q dans l'intervalle Δq utilisé. Le tracé de $\log (\Delta q/\Delta t)$ en fonction des différentes valeurs du volume adsorbé $\bar{q}$ observé au cours du temps doit donner une droite de pente égale à $-\alpha/2,30$. On obtient en effet approximativement une telle droite, mais les points sont un peu dispersés. Nous avons donc tout d'abord calculé les droites de régression satisfaisant le mieux l'équation (11). Le coefficient de régression multiplié par $-2,30$ est alors la valeur même de α , indépendante de toute hypothèse sur t_0 .

Cette méthode a été appliquée aux essais d'adsorption sur WS_2 II décrits dans le tableau III. Les valeurs numériques de α_1 ainsi obtenues diffèrent, mais peu, de celles de ce tableau et varient de manière analogue en fonction de la pression et de la température.

Si l'on choisit maintenant deux valeurs expérimentales du volume adsorbé, q' et q'' , aux temps t' et t'' , on peut aisément calculer a et q_{t_0} par les relations suivantes, dérivées de l'équation (4):

$$\log [(t'' + t_0)/(t' + t_0)] = \alpha \cdot (q'' - q')/2,30, \quad a = 1/\alpha t_0$$

et

$$q_{t_0} = q' - 2,30 \cdot \log (1 + t'/t_0)/\alpha.$$

Cependant, et c'est ce qui justifie l'emploi de la méthode graphique précédemment décrite, la précision obtenue est relativement faible lorsque t_0 est faible, et cette dernière valeur se montre parfois négative.

Tableau V.

Essai	Pression	Température ° C	α	a	q_{t_0}
21	760	0	29,4	1,8	0,025
20		54	18,8	0,035	0,274
27		80	12,9	0,038	0,313
28		111	13,0	0,24	0,287
29		184	34,0		
26	380	0	26,7	0,008	0,143
25		54	18,4	0,011	0,282
24		80	19,6		
23		111	15,1		
22		184	43,9		
33	190	0	38,1	0,027	0,191
32		54	21,5	0,017	0,244
31		80	15,8	0,027	0,267
30'		111	15,7		
34		184	37,7		

Les essais pour lesquels le calcul a pu être entièrement effectué livrent des valeurs se rapprochant de celles du tableau III et variant de la même manière (tableau V).

Les conclusions du paragraphe 3.1 restent donc valables.

RÉSUMÉ.

Des mesures d'adsorption de l'hydrogène ont été effectuées sur deux semi-conducteurs très importants comme catalyseurs industriels : $2\text{ZnO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$ et WS_2 , et ceci à 760 Torr et 132, 111 et 80° sur $2\text{ZnO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$; à 760, 380 et 190 Torr et à 184, 111, 80, 54 et 0° sur WS_2 .

Des mesures d'adsorption, effectuées selon la méthode de *H. S. Taylor & Liang*, démontrent le caractère d'hétérogénéité de la surface de ces catalyseurs dans les domaines de pression et de température étudiés.

Des isothermes d'adsorption, s'étendant sur des durées beaucoup plus longues que celles généralement utilisées, ont servi au calcul des constantes de l'équation d'*Elovich* à l'aide de la méthode graphique décrite par *Taylor & Thon*.

La variation de la valeur des constantes de l'équation d'*Elovich* avec la pression et la température correspond partiellement aux lois générales émises par *Taylor & Thon*.

Une méthode de calcul, purement algébrique, conduit à des résultats semblables.

DEUXIÈME PARTIE.

Contribution à l'étude des semi-conducteurs

§ 1. *Introduction.*

On sait que la conductibilité électrique des corps solides est due au transport d'ions et d'électrons sous l'influence d'un champ électrique extérieur. Dans le premier cas on parlera de conductibilité ionique, dans le second de conductibilité électronique. Cette dernière peut, en principe, exister dans tout corps solide, quelle que soit la nature des forces liant ses constituants.

Isolants, semi-conducteurs et métaux sont généralement caractérisés par l'ordre de grandeur de leur conductibilité électrique spéci-

¹⁾ 1ère Partie: *J. Decrue & B. P. Susz*, *Helv.* **39**, 619 (1956).

fique α , comprise entre 10^{-18} et 10^{-10} pour les isolants, entre 10^{-8} et 10^3 pour les semi-conducteurs, entre 10^4 et 10^6 ohm $^{-1}$.cm $^{-1}$ pour les métaux.

Cette classification arbitraire est d'ailleurs sujette à de nombreuses exceptions. La connaissance de la conductibilité électrique spécifique à une température déterminée ne permet pas de classer un corps dans l'un ou l'autre de ces trois groupes. La variation de α en fonction de la température donne déjà une indication plus précise.

Les conducteurs du type métallique sont caractérisés par une conductibilité à coefficient de température négatif et — une des principales caractéristiques de l'état métallique — par une augmentation considérable de leur conductibilité spécifique au voisinage du zéro absolu (supra-conductibilité).

L'existence d'un coefficient de température négatif n'est d'ailleurs pas le fait des métaux seuls, tout au moins dans un domaine restreint de température: certains éléments, tels que Si, Ge, Te, longtemps considérés comme appartenant à la classe des conducteurs métalliques, sont actuellement incorporés à celle des semi-conducteurs.

Ces derniers peuvent être assez exactement définis comme des corps dont la conductibilité électrique disparaît au zéro absolu. L'existence d'un coefficient de température positif n'est pas, pour eux, un critère absolu: il peut en effet devenir négatif dans certains domaines de température et, généralement, au-dessus d'une certaine température critique.

Ces diverses définitions et classifications sont donc assez vagues. Seule leur structure intime permettra de différencier conducteurs métalliques, semi-conducteurs et isolants²⁻⁸).

§ 2. Mesure de la conductibilité des semi-conducteurs.

2.1. *Méthode utilisée.* Pour cette mesure appliquée à des poudres — forme habituelle des semi-conducteurs — on peut transformer celles-ci par compression en pastilles dont on mesure la conductibilité en leur appliquant des électrodes métalliques⁹⁻¹¹). Cette méthode nous a paru peu appropriée car on sait maintenant que la conducti-

²) V. Lasareff, Rev. Mines [9] **9**, 789 (1953).

³) S. Teszner, Bull. Soc. franç. Electr. [6] **10**, 367 (1950).

⁴) S. Teszner, Technique de l'ingénieur, Vol. Electrochimie I, pp. D 165—1 à D 165—14, Ed. Techn. de l'Ing., Paris 1951.

⁵) G. Busch, Z. angew. Math. Physik, **1**, 3—31, 81—108 (1950).

⁶) F. Seitz, Théorie moderne des solides, Masson, Paris 1949.

⁷) A. L. G. Rees, Chemistry of the defect solid state, Methuen's Monographs, London 1954.

⁸) E. Spenke, Elektronische Halbleiter, Springer, Berlin 1955.

⁹) H. H. v. Baumbach & C. Wagner, Z. physikal. Chem. **22**, 199 (1933); **24**, 59 (1934).

¹⁰) B. Gudden, Ergeb. exakt. Wiss. **13**, 223 (1934).

¹¹) D. J. M. Bevan, J. P. Shelton & J. S. Anderson, J. chem. Soc. **1948**, 1729.

bilité électrique des semi-conducteurs est fortement influencée par les traitements antérieurs qu'ils ont subi et que des résistances intervenant à la limite des grains jouent un rôle perturbateur.

Une méthode tendant à éliminer ces sources d'erreur a été développée par *Völkl*¹²⁾ et utilisée par *Guillery*¹³⁾. On mélange la poudre à examiner à un diélectrique isolant (vaseline, poudre de quartz) et introduit le mélange dans un condensateur cylindrique incorporé à un circuit oscillant dont on mesure la capacité. La différence que l'on mesure ensuite, obtenue par résonance lorsque le condensateur est rempli avec le diélectrique pur, permet de calculer la conductibilité électrique spécifique du semi-conducteur examiné. Cette méthode a le grand mérite d'éliminer les résistances de contact entre les grains⁶⁾. Elle présente cependant des désavantages importants: la modification des conditions d'expérience est considérablement limitée; le domaine des conductibilités spécifiques mesurables est restreint pratiquement de 10^{-7} à 10^{-5} ohm $^{-1}$ ·cm $^{-1}$; l'erreur expérimentale est en général de 10%. D'autre part il faut connaître les constantes diélectriques du semi-conducteur et de l'isolant. Si cette dernière est généralement à disposition, il n'en est pas toujours de même pour celle du semi-conducteur, surtout s'il s'agit d'un oxyde mixte.

Tout en conservant les principes appliqués dans la méthode de *Völkl* nous avons pu nous libérer de cette servitude par la méthode ci-dessous, imaginée avec l'aide de M. A. *Minder*¹⁴⁾.

Le procédé de *Völkl* étant basé sur la mesure d'une différence de capacité en circuit oscillant, nous avons eu recours, à cet effet, au type de capacimètre nommé Proximity Meter (type PM 2), construit par la *Fielden Electronics Ltd.*, Wythenshawe, Manchester.

On peut, en raccordant cet appareil à un condensateur étalon C_1 contenant le diélectrique isolant choisi (poudre de quartz) obtenir, à l'aide des dispositifs de réglage de l'instrument, des courbes de résonance analogues à celles obtenues par *Völkl*; nos courbes sont représentées schématiquement à la fig. 1. Un dispositif de mise à zéro permet de déplacer le maximum de la courbe de résonance au zéro du voltmètre de l'instrument (courbe 1 de la fig. 1).

Le condensateur C_1 est alors remplacé par un autre condensateur C_2 , de mêmes dimensions et capacité que le premier, mais rempli d'un mélange intime, en proportion connue, du diélectrique isolant et du semi-conducteur à examiner. On obtient alors une autre courbe de

¹²⁾ A. *Völkl*, Ann. Physik **14**, 193 (1932).

¹³⁾ P. *Guillery*, Ann. Physik **14**, 216 (1932).

¹⁴⁾ Nous tenons à remercier ici tout particulièrement M. A. *Minder*, ingénieur-électricien de la *CIBA S.A.* à Monthey, pour ses nombreux conseils à ce sujet. Sans son aide et ses connaissances nous ne serions certainement pas parvenu aux résultats exposés plus loin.

résonance (courbe 2 de la fig. 1), dont le maximum P_2 correspond à une graduation V_r de l'échelle du voltmètre de l'instrument.

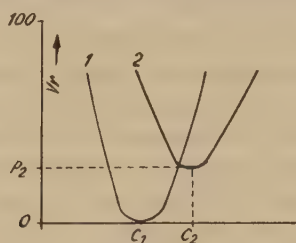


Fig. 1.

On obtient le même résultat en montant en parallèle avec le condensateur C_1 des résistances étalonnées R_x . Pour chaque valeur de R_x on obtiendra un maximum différent V_x .

On établit alors, pour des conditions déterminées de température et de sensibilité de l'instrument, une courbe d'étalonnage donnant les divers points maximums V_x des courbes de résonance en fonction des différentes valeurs de $1/R_x$. La fig. 2 représente cette droite d'étalonnage pour un cas particulier traité plus loin en détail à titre d'exemple. A chaque point V_x de cette droite correspond une valeur définie $1/R_x$.

Calcul de la conductibilité spécifique d'une poudre au moyen de la droite d'étalonnage selon fig. 2. On admet que le mélange du corps à étudier avec la silice est théoriquement parfait, c'est-à-dire que chaque cm^3 contient un nombre égal de particules du semi-conducteur de dimensions identiques.

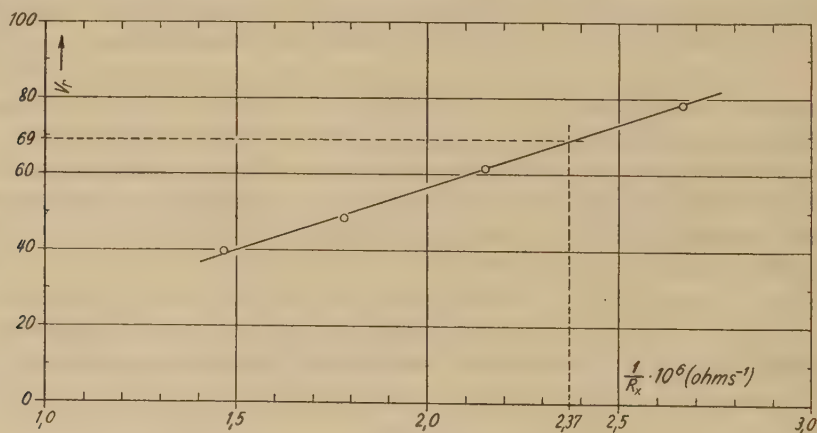


Fig. 2.

Admettons¹⁵⁾ maintenant que l'on déplace chaque particule du semi-conducteur examiné verticalement vers le bas, c'est-à-dire per-

¹⁵⁾ Cette hypothèse est introduite ici comme artifice de calcul, le mélange reste homogène au cours de l'expérience.

pendiculairement à la direction du champ électrique. Ce déplacement ne doit pas avoir de répercussion sur la capacité de l'ensemble. On en arrive au modèle représenté par la fig. 3 où h = hauteur du condensateur et où x est relié à p , concentration procentuelle en volume du semi-conducteur, par la relation :

$$p = 100 \cdot x/h. \quad (1)$$

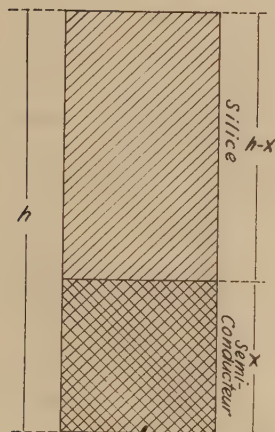


Fig. 3.

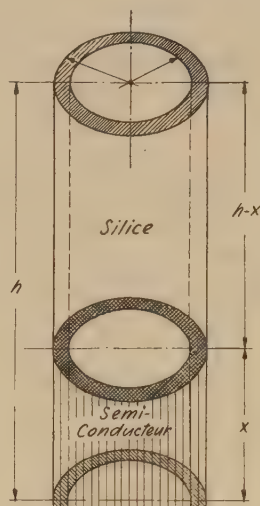


Fig. 4.

Transposant à un condensateur cylindrique nous obtenons la fig. 4. La résistance du semi-conducteur est donnée par la relation :

$$R_x = \rho [\ln (r_e/r_i)]/2 \pi x \quad (2)$$

avec ρ = résistance spécifique du semi-conducteur et

$$1/\rho = \kappa = [\ln (r_e/r_i)]/2 \pi x \cdot R_x. \quad (3)$$

La droite d'étalonnage représentée à la fig. 2 permet, on l'a vu, d'attribuer la valeur $1/R_x$ à la conductibilité du semi-conducteur. Si l'on connaît la proportion en volume du mélange ainsi que les rayons intérieur r_i , extérieur r_e et la hauteur h du condensateur cylindrique, il est facile de calculer la conductibilité spécifique κ du semi-conducteur examiné à l'aide des trois relations ci-dessus.

2.2. Appareillage et vérification de la méthode. La méthode décrite au § précédent a tout d'abord été vérifiée par son application à trois semi-conducteurs dont la conductibilité spécifique κ a déjà été déterminée par divers auteurs à l'aide d'autres méthodes, à savoir AgCl (semi-conducteur ionique), ZnO et CuO (semi-conducteurs électroniques).

Les deux condensateurs C_1 et C_2 , construits en cuivre, avaient les dimensions suivantes: $h = 8,418$ cm, $r_1 = 0,892$ cm, $r_e = 1,098$ cm. Le montage adopté permettait de raccorder l'instrument de mesure à l'un ou l'autre des deux condensateurs. L'un (C_1) était rempli de silice pure (qualité pro analysi), l'autre (C_2) d'un mélange de proportion connue de silice et du corps à étudier. Les deux condensateurs étaient plongés dans un bain d'huile dont la température pouvait être maintenue constante à $\pm 0,25^\circ$.

Résultats obtenus avec AgCl (tableau I). – Avec ce corps, nous avons effectué de nombreuses mesures à 20, 50, 75 et 100° , en faisant varier, soit les proportions dans la silice, soit le diamètre des grains des constituants des divers mélanges (les diamètres des grains de chlorure d'argent et de silice étant compris dans les mêmes limites pour un mélange déterminé). Toutes les manipulations du chlorure d'argent ont été effectuées en chambre noire.

Tableau I.
(AgCl).

Diamètre des grains compris		Proportion du mélange %-vol. AgCl	Température $^\circ\text{C}$	Conductibilité spécifique κ $\text{ohm} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\log \kappa$
entre mm	et mm				
0,09	0,15	15,1	20	$4,10 \cdot 10^{-8}$	-7,37
			50	$8,80 \cdot 10^{-8}$	-7,05
			75	$1,56 \cdot 10^{-7}$	-6,80
			100	$2,03 \cdot 10^{-7}$	-6,69
		6,2	20	$4,40 \cdot 10^{-8}$	-7,35
			50	$9,10 \cdot 10^{-8}$	-7,04
			75	$1,50 \cdot 10^{-7}$	-6,82
			100	$2,09 \cdot 10^{-7}$	-6,68
		3,37	20	$3,25 \cdot 10^{-8}$	-7,50
			50	$8,65 \cdot 10^{-8}$	-7,06
			75	$1,73 \cdot 10^{-7}$	-6,76
			100	$2,18 \cdot 10^{-7}$	-6,66
0,15	0,25	4,56	20	$4,16 \cdot 10^{-8}$	-7,38
			50	$8,80 \cdot 10^{-8}$	-7,05
			75	$1,43 \cdot 10^{-7}$	-6,84
			100	$1,93 \cdot 10^{-7}$	-6,72
		6,42	20	$4,50 \cdot 10^{-8}$	-7,34
			50	$9,95 \cdot 10^{-8}$	-7,00
			75	$1,60 \cdot 10^{-7}$	-6,80
			100	$2,14 \cdot 10^{-7}$	-6,67
0,25	0,40	3,71	20	$4,07 \cdot 10^{-8}$	-7,39
			50	$9,30 \cdot 10^{-8}$	-7,03
			75	$1,79 \cdot 10^{-7}$	-6,75
			100	$2,28 \cdot 10^{-7}$	-6,64

La concordance des divers résultats est très satisfaisante. Ils sont comparés dans la fig. 5 aux résultats obtenus par *Lehfeldt*¹⁶⁾ sur des monocristaux (I), par *Benrath* &

¹⁶⁾ W. *Lehfeldt*, Z. Physik **85**, 717 (1933).

Wainoff¹⁷⁾ sur des pastilles (II') (cités par Völkl) et par Völkl (II) sur des mélanges de 2,7 et de 5,0% de AgCl dans SiO₂.

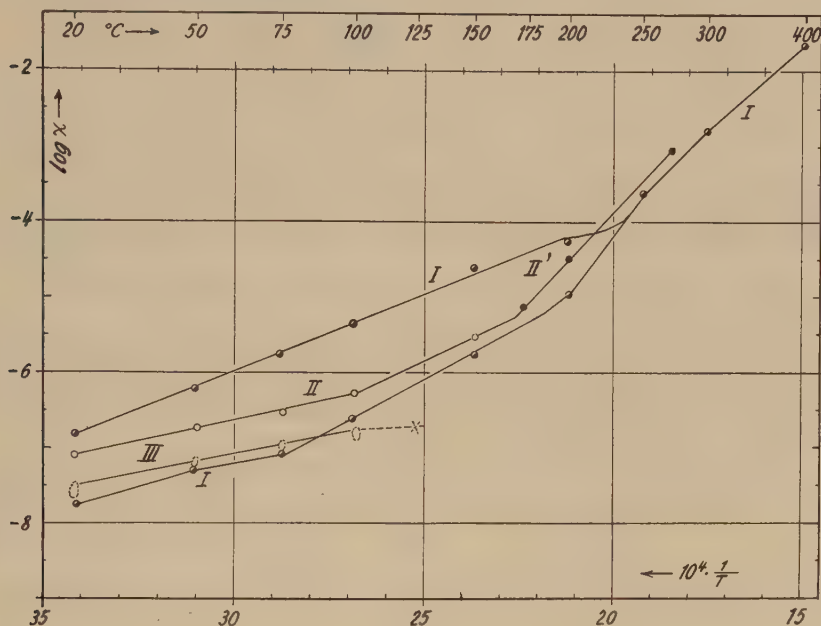


Fig. 5.

- I ● Mesures sur monocristal (Lehfeldt).
- II ○ Mesures sur poudre (Völkl).
- II' ○ Mesures sur pastilles (Benrath).
- III ○ Mesures selon tableau I.

De 20 à 100° l'allure de notre courbe (III) est identique à celle donnée par Völkl (II). Le fléchissement observé aux températures supérieures à 100° est très probablement dû à l'appareil de mesure lui-même (ramollissement de l'isolation en polyéthylène du câble). Nous avons tenté de remédier à cet inconvénient en modifiant le montage. Malgré les précautions prises, la transmission de chaleur a été suffisante pour détériorer le câble de l'appareil à 175°. En conséquence, toutes les mesures effectuées par la suite ont été restreintes au domaine de 20 à 100°.

Exemple de calcul. Mesure effectuée sur le mélange contenant 6,2% vol. de AgCl. — La silice et le chlorure d'argent (tous deux de qualité pro analysi) ont été tamisés de manière à fournir des grains de diamètres uniformes compris entre 0,09 et 0,15 mm. Le mélange a été effectué sur 28,8 g de SiO₂ (d = 2,65 g/ml) et 4,0 g de AgCl (d = 5,56 g/ml). Cela correspond à 6,2% en vol. de AgCl. Vu les dimensions des deux condensateurs (v. p. 816), la hauteur x de la fig. 4 est égale à $8,418 \cdot 6,2/100 = 0,521$ cm. Appliquant la relation (3) on trouve pour κ la valeur:

$$\kappa = 0,207/0,521 \cdot 6,28 \cdot R_x = 0,0633/R_x. \quad (4)$$

D'autre part, avec le condensateur de référence C_1 on établit la droite d'étalonnage (v. fig. 2) à l'aide des valeurs V_x et R_x du tableau II où V_x = lecture sur l'échelle du volt-mètre de l'instrument (graduation arbitraire de 0 à 100) correspondant à la valeur R_x de la résistance étalonnée branchée en parallèle avec le condensateur C_1 .

¹⁷⁾ A. Benrath & J. Wainoff, Z. physikal. Chem. **77**, 259 (1911).

Tableau II.

R_x (megohms)	0,375	0,465	0,560	0,680
$1/R_x$ (1/megohms)	2,665	2,150	1,785	1,470
V_x	78,5	61,5	48,5	39,5

Commutant l'instrument sur le condensateur C_2 contenant le mélange $\text{AgCl} + \text{SiO}_2$ à 6,2% de AgCl on obtient, en maintenant tels quels les réglages de mise à zéro et de sensibilité de l'instrument, la lecture $V_x = 69$. Reportant cette lecture sur la fig. 2 on voit qu'elle correspond à une valeur de $1/R_x = 2,37 \cdot 10^{-6}$ ohms ce qui conduit selon (4) à la conductibilité électrique spécifique $\kappa = 1,50 \cdot 10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($\log \kappa = -6,82$).

Précision de la méthode. Les principaux facteurs influençant la précision de ce procédé sont:

a) *La précision de l'étalonnage des résistances étalon R_x .* Les résistances utilisées, du type BTB de 2 watts fabriqué par l'*International Resistance Co.* (IRC), ont été étalonnées au moyen d'un philosope *Phillips* avec une précision de $\pm 1\%$.

b) *La variation de la valeur des résistances étalonnées avec la température.* Cette variation n'a pu être déterminée exactement. En effet, le corps de la résistance, placé à la température du laboratoire (env. 20°) était soumis, lors des mesures à température plus élevée, à un certain échauffement par transmission de chaleur à partir des bornes de raccordement fixées sur le couvercle du bain d'huile. La température que le couvercle pouvait ainsi atteindre était cependant bien inférieure à celle du bain d'huile; d'autre part la résistance n'était maintenue dans cette position que pendant de courtes durées. En nous basant sur la documentation¹⁸⁾ nous concluons que l'erreur due à l'augmentation de la température était au maximum de 1%.

c) *Erreur de lecture de V_x sur le voltmètre de l'instrument.* La graduation de l'échelle du type de Proximity Meter utilisé permet une estimation de V_x à $\pm 0,5\%$ près.

d) *L'erreur introduite lors de la mesure des dimensions des condensateurs est au maximum de 1%.*

e) *Les erreurs de pesée lors de l'établissement des mélanges* peuvent être considérées comme négligeables par rapport aux précédentes.

f) *Erreur de tassement.* La variation de la masse de substance introduite dans le condensateur avec des conditions de tassement aussi différentes que possible est au maximum de 0,8%.

L'erreur maximum que peut donner notre méthode est donc de $\pm 4,5\%$.

Notons encore — point important — que l'homogénéité du mélange fut contrôlée au microscope. Sur un certain nombre de grains, prélevés au hasard, on dénombrait le nombre de grains de AgCl et de grains de SiO_2 , ramené à l'unité de surface. La valeur du rapport

¹⁸⁾ Bulletin B-1, Forme S-O 32A, public. IRC, p. 10.

obtenu était suivie périodiquement au cours du mélange. Lorsqu'elle demeurait constante le mélange était considéré comme parfait au sens de la définition donnée plus haut.

Résultats obtenus avec ZnO. La très grande finesse du ZnO pro analysi (provenance: Analar) rendait impossible l'obtention d'un mélange homogène avec la silice, aussi finement pulvérisée qu'elle pût être: par suite de son action abrasive, la silice s'enrobait d'une fine couche de ZnO et il n'était pas possible d'obtenir des mélanges convenant à la méthode de mesure utilisée.

Cette difficulté fut tournée en pastillant le ZnO. Les pastilles une fois pulvérisées et tamisées, il était possible d'obtenir des grains suffisamment solides pour résister à l'action abrasive de la silice, et de former avec les grains de cette dernière un mélange homogène.

Nous réalisons cependant pleinement que cette opération représente un compromis: la raison d'être de notre méthode était précisément d'étudier la conductibilité électrique spécifique des semi-conducteurs à l'état pulvérulent, en éliminant les sources d'erreur inhérentes aux mesures effectuées sur les semi-conducteurs pressés. Il serait intéressant, à ce propos, d'étudier l'action d'autres diélectriques isolants à action abrasive moindre. Les progrès réalisés dans le domaine des matières plastiques permettraient sans doute de trouver des substances possédant les qualités électriques et mécaniques requises. Il serait en outre possible d'obtenir alors un isolant de forme parfaitement sphérique. En effet, la méthode de *Völkl*, d'où la nôtre est dérivée, a été développée sur la base des travaux de *Kühlewein*¹⁹⁾ qui part de l'hypothèse que les granules de l'isolant et du semi-conducteur sont des sphères.

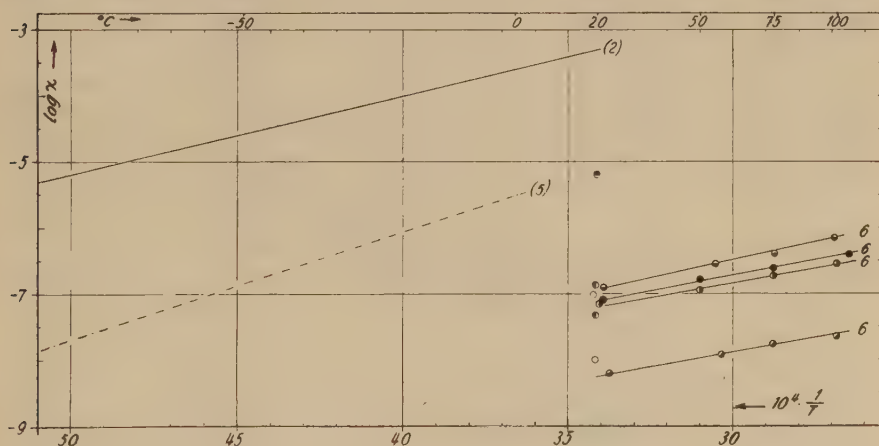


Fig. 6.

- (1) $\circ$ Guillery (poudre)
- (2) Guillery (cristaux, dans gaz tonnant)
- (3) $\bullet$ Guillery (pastilles)
- (4) $\bullet$ Baumbach & Wagner
- (5) Fritsch

- (6) $\bullet$ Résultats tableau III
- $\circ$ Résultats dans H_2
- $\circ$ Résultats dans O_2
- $\bullet$ Résultats dans le vide

Dans la fig. 6 (courbe 6), nos résultats (v. tableau III) sont comparés à ceux obtenus par *Guillery*¹³⁾ sur du ZnO en poudre (1) et du ZnO cristallisé dans une flamme de gaz tonnant (2) par la méthode de *Völkl*, et sur des pastilles par mesure directe (3), ainsi que

¹⁹⁾ H. Kühlewein, Ber. physik. mediz. Soz. Erlangen 58/59, 387 (1926/1927).

par *Baumbach & Wagner* (essais n° 2 et 3 de la référence²⁰) (4), et par *Fritsch*, cités par *Busch*⁵), sur un échantillon chauffé 30 h à 900°C en atmosphère d'oxygène (5).

Tableau III.

Température (°C)	22,5	50,0	75,0	100,0
κ (ohm ⁻¹ ·cm ⁻¹)	$6,9 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$
log κ	-7,16	-6,93	-6,71	-6,59

Résultats obtenus avec CuO. Les difficultés mentionnées à propos du ZnO furent également rencontrées avec CuO et surmontées de la même manière par pastillage et pulvérisation subséquente. Deux séries d'essais (v. tableau IV) ont été effectuées à la température du laboratoire et à 50, 75 et 100°C, l'une sur un mélange de 2,53% vol. de CuO préparé par précipitation de Cu(OH)₂ à partir d'une solution de sulfate et calcination de l'hydroxyde et l'autre avec du CuO commercial (qualité purum de la maison *Siegfried*). La teneur de ce dernier mélange était de 2,34% vol. de CuO.

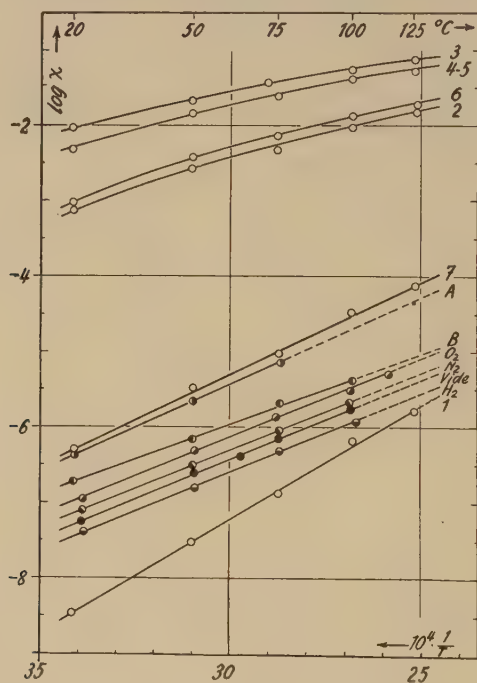


Fig. 7.

- 1—7 *Gundermann & Wagner* (recalculés)
- CuO *Siegfried* «purum» (A)
- CuO par précipitation (B)
- Mesures dans O₂

- Mesures dans N₂
- Mesures dans le vide
- Mesures dans H₂

Dans la fig. 7 (A: CuO de *Siegfried*; B: CuO obtenu par précipitation) ces résultats sont comparés à ceux, recalculés, de *Gundermann & Wagner*²⁰) (courbes 1 à 7).

²⁰) *J. Gundermann & C. Wagner*, Z. physikal. Chem. B **37**, 157 (1937).

Tableau IV.

Diamètre (mm) des grains compris entre et	Composition du mélange % vol. CuO	Température °C	κ ohm ⁻¹ · cm ⁻¹	log κ
A. CuO <i>Siegfried</i> 0,15 0,25	2,34	23	4,4 · 10 ⁻⁷	-6,36
		50	2,3 · 10 ⁻⁷	-5,65
		75	7,1 · 10 ⁻⁶	-5,15
		100	— ^{a)}	— ^{a)}
B. CuO par précipitation 0,15 0,25	2,53	21,5	1,8 · 10 ⁻⁷	-6,74
		50	7,1 · 10 ⁻⁷	-6,15
		75	2,0 · 10 ⁻⁶	-5,70
		100	4,5 · 10 ⁻⁶	-5,35

a) La sensibilité de l'appareil a dû être diminuée à un point tel qu'il n'était plus possible de faire une mesure à cette température.

Remarques concernant les mesures sur ZnO et CuO. Les valeurs indiquées dans la littérature pour les conductibilités spécifiques de ces deux semi-conducteurs présentent d'énormes différences dont les courbes reproduites aux figures 6 et 7 ne donnent qu'une idée partielle. Ces différences sont imputables au degré variable de pureté des divers échantillons et, pour les travaux d'auteurs travaillant avec des produits d'origines identiques, aux traitements préalables subis par ceux-ci. Un tableau publié par *Baumbach & Wagner* pour ZnO⁹⁾ indique des valeurs de κ variant de 10^{-8} à 7 et leurs propres résultats oscillent de $5 \cdot 10^{-8}$ à 1 selon que l'échantillon a été chauffé au préalable dans l'air ou dans l'hydrogène.

Nos résultats (v. fig. 6 et 7) sont proches de ceux de la littérature obtenus dans des conditions d'atmosphère semblables aux nôtres, c'est-à-dire dans l'air.

2.3. *Mesures de conductibilité électrique spécifique en diverses atmosphères gazeuses.* Vu la grande importance des méthodes d'investigation permettant de relier l'activité catalytique des semi-conducteurs à leur structure électronique, nous avons voulu rendre plus générale notre méthode, dont nous venons de montrer la validité, afin de pouvoir étudier l'influence de l'atmosphère gazeuse sur la conductibilité électrique spécifique de ZnO, CuO, 2 ZnO, Cr₂O₃ et WS₂.

Pour cela les deux condensateurs primitivement utilisés pour les mesures dans l'air ont été modifiés de manière à nous permettre d'y faire le vide ou d'y établir à volonté une pression déterminée de gaz. La photographie fig. 8 de l'un de ces condensateurs montre le détail de sa construction²¹⁾.

L'étanchéité du raccord entre les tubulures de cuivre et celles de verre a été assurée au moyen de soudures à l'araldite.

²¹⁾ Nous remercions M. J. J. Desbaillets, Dr ès Sciences, auteur de cette photographie.

Les condensateurs ont été soudés, par l'intermédiaire de leurs tubulures de verre, à l'appareillage utilisé pour les mesures d'adsorption sur $2\text{ZnO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$ et WS_2 , décrit dans la 1ère partie. L'étanchéité ainsi obtenue fut parfaite: toutes les évacuations des condensateurs ont eu lieu à une pression inférieure à 10^{-4} Torr.

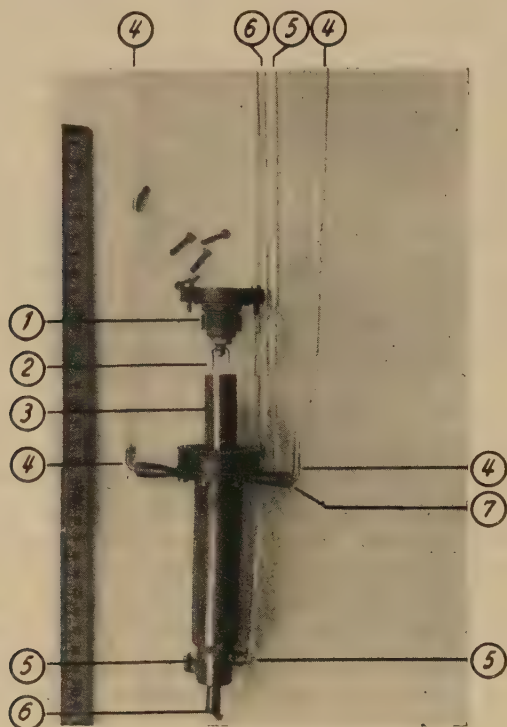


Fig. 8.

- | | |
|---------------------------------|--------------------------------|
| ① Couvercle étanche en araldite | ⑤ Refroidissement inférieur |
| ② Contact | ⑥ Arrivée du gaz |
| ③ Armature intérieure | ⑦ Type de soudure à l'araldite |
| ④ Refroidissement supérieur | |

Les semi-conducteurs utilisés furent préparés de la manière décrite plus haut (pour ZnO et CuO) ainsi que selon celle exposée dans la 1ère partie (pour $2\text{ZnO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$ et WS_2). Les diamètres des grains employés pour la préparation des mélanges étaient tous compris entre 0,09 et 0,15 mm.

Les déterminations de α furent effectuées sur les semi-conducteurs placés dans le vide ou dans diverses atmosphères gazeuses à la pression de 760 Torr, maintenue constante au cours des expériences.

Les mesures sur ZnO furent effectuées dans le vide, dans l'hydrogène et dans l'oxygène sous des pressions de 760 Torr (v. tableau V et fig. 6).

Les mesures sur CuO ont été faites dans le vide, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote (v. tableau V et fig. 7).

Tableau V.

Semi-conducteur	Gaz	Température		1/T	κ ohm ⁻¹ ·cm ⁻¹	log κ
		°C	T(°K)			
ZnO	vide	23	296	0,00338	$7,8 \cdot 10^{-8}$	-7,10
		50	323	310	$1,6 \cdot 10^{-7}$	-6,80
		75	348	287	$2,5 \cdot 10^{-7}$	-6,60
		105	378	264	$4,0 \cdot 10^{-7}$	-6,40
	H ₂	22	295	0,00339	$1,3 \cdot 10^{-7}$	-6,90
		55	328	305	$2,8 \cdot 10^{-7}$	-6,54
		75	348	287	$4,3 \cdot 10^{-7}$	-6,37
		100	373	268	$7,4 \cdot 10^{-7}$	-6,13
	O ₂	24	297	0,00337	$6,3 \cdot 10^{-9}$	-8,20
		57	330	303	$1,2 \cdot 10^{-8}$	-7,92
		75	348	287	$2,0 \cdot 10^{-8}$	-7,70
		100	373	268	$2,3 \cdot 10^{-8}$	-7,64
CuO	vide	21,5	294,5	0,00340	$5,6 \cdot 10^{-8}$	-7,25
		50,0	323	310	$2,5 \cdot 10^{-7}$	-6,60
		75,0	348	287	$7,6 \cdot 10^{-7}$	-6,12
		100,0	373	268	$1,8 \cdot 10^{-6}$	-5,75
	H ₂	22	295	0,00339	$4,4 \cdot 10^{-8}$	-7,36
		50	323	310	$1,6 \cdot 10^{-7}$	-6,80
		75	348	287	$5,1 \cdot 10^{-7}$	-6,29
		100	373	268	$1,2 \cdot 10^{-6}$	-5,93
	O ₂	21,5	294,5	0,00340	$1,2 \cdot 10^{-7}$	-6,93
		50,0	323	310	$4,9 \cdot 10^{-7}$	-6,31
		75,0	348	287	$1,4 \cdot 10^{-6}$	-5,85
		100,0	373	268	$3,2 \cdot 10^{-6}$	-5,50
	N ₂	22	295	0,00339	$7,6 \cdot 10^{-8}$	-7,12
		50	323	310	$3,2 \cdot 10^{-7}$	-6,50
		75	348	287	$8,7 \cdot 10^{-7}$	-6,06
		100	373	268	$2,2 \cdot 10^{-6}$	-5,65
2 ZnO, Cr ₂ O ₃	vide	23	296	0,00338	$2,7 \cdot 10^{-8}$	-7,56
		50	323	310	$3,9 \cdot 10^{-8}$	-7,41
		75	348	287	$4,8 \cdot 10^{-8}$	-7,32
		100	373	268	$6,2 \cdot 10^{-8}$	-7,21
	H ₂	24	297	0,00337	$3,8 \cdot 10^{-9}$	-8,41
		50	323	310	$5,2 \cdot 10^{-9}$	-8,28
		75	348	287	$6,2 \cdot 10^{-9}$	-8,21
		100	373	268	$7,5 \cdot 10^{-9}$	-8,13
	O ₂	25	298	0,00336	$6,2 \cdot 10^{-9}$	-8,21
		50	323	310	$8,1 \cdot 10^{-9}$	-8,09
		75	348	287	$1,1 \cdot 10^{-8}$	-7,98
		100	373	368	$1,3 \cdot 10^{-8}$	-7,89
WS ₂	vide	24	297	0,00337	$6,16 \cdot 10^{-8}$	-7,21
		50	323	310	$7,75 \cdot 10^{-7}$	-7,11
		75	348	287	$1,05 \cdot 10^{-7}$	-6,98
		100	373	268	$1,26 \cdot 10^{-7}$	-6,90
	H ₂	24	297	0,00337	$7,94 \cdot 10^{-8}$	-7,09
		50	323	310	$1,15 \cdot 10^{-7}$	-6,94
		75	348	287	$1,41 \cdot 10^{-7}$	-6,85
		100	373	268	$1,78 \cdot 10^{-7}$	-6,75

Les mesures sur $2\text{ZnO},\text{Cr}_2\text{O}_3$, oxyde mixte décrit dans la 1ère partie, ont été effectuées dans le vide, l'hydrogène et l'oxygène (v. tableau V et fig. 9).

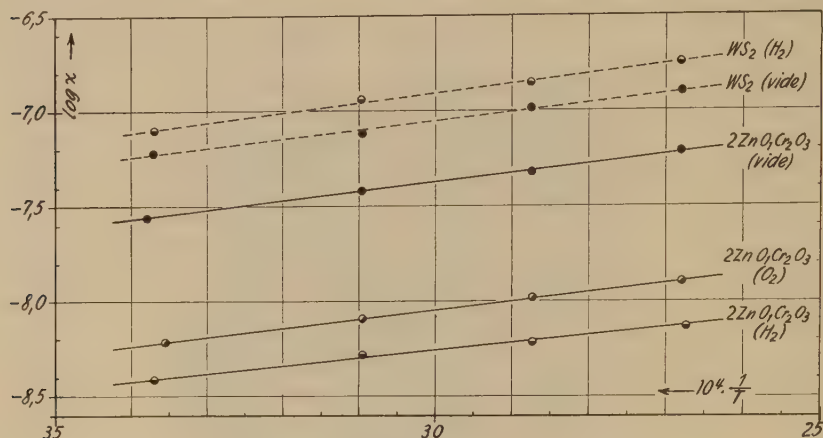


Fig. 9.

Les résultats sur WS_2 ont été obtenus dans le vide et dans l'hydrogène (v. tableau V et fig. 9).

2.4. *Discussion des résultats.* A propos de la théorie de la «couche limite» de la chimisorption de *Hauffe*, nous avons rappelé, dans un mémoire antérieur¹⁾ que la chimisorption de H_2 sur un semi-conducteur du type n est liée à la formation d'une couche limite dite enrichie, donc à une augmentation de la conductibilité électrique spécifique du semi-conducteur.

Il en est de même pour l'adsorption de O_2 sur un semi-conducteur du type p.

Par contre, l'adsorption d'oxygène sur un semi-conducteur du type n conduit à la formation d'une couche limite dite appauvrie et, par conséquent, à la diminution de la conductibilité électrique spécifique du semi-conducteur.

Il en est de même pour l'adsorption de l'hydrogène sur un semi-conducteur du type p.

Heckelsberg et al.²²⁾ ont déterminé récemment le caractère p ou n de semi-conducteurs par mesures successives de leur conductibilité électrique spécifique en présence de H_2 , puis en présence de O_2 . Ils ont ainsi pu confirmer le type p de semi-conducteurs tels que NiO , Cr_2O_3 , SnS et d'oxydes mixtes de chrome et d'aluminium, avec lesquels ils ont observé une diminution de la conductibilité après un traitement à l'hydrogène et une augmentation, après un traitement à l'oxygène. Le caractère n se traduit par une augmentation de la

²²⁾ L. F. Heckelsberg, G. C. Bailey & A. Clark, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1373 (1955).

conductibilité électrique spécifique après traitement à l'hydrogène et par une diminution après traitement à l'oxygène. Cette variation a effectivement été observée par ces auteurs avec TiO_2 , ZnO , ZnS , CaO et WS_2 .

WS_2 contenant toujours, à l'état frais, un excès de soufre, il devrait être, selon la théorie des défauts de réseau, un semi-conducteur du type p. Il y a donc contradiction entre cette prévision et les déterminations de *Heckelsberg* et al.

Si l'on examine nos valeurs à la lumière des remarques ci-dessus, on constate ce qui suit:

Nos résultats obtenus avec ZnO sont conformes aux règles énoncées. Ceux obtenus avec CuO appellent les remarques suivantes: *Busch*⁵⁾ donne une classification des semi-conducteurs les mieux étudiés et indique que le genre de conductibilité de CuO , bien que considéré du type n, est cependant douteux. D'autre part, l'oxyde de cuivre utilisé pour nos mesures, aussi bien celui de *Siegfried* que celui obtenu par calcination de l'hydroxyde, contenait vraisemblablement une quantité appréciable de Cu_2O qui est un semi-conducteur du type p. Ceci expliquerait la diminution de κ en présence d'hydrogène et son augmentation en présence d'oxygène, que nous avons observées et qui sont caractéristiques des semi-conducteurs du type p.

L'ambiguïté des résultats obtenus avec $2 \text{ ZnO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$ ne nous paraît guère explicable de manière satisfaisante. Elle reflète certainement l'incertitude dans laquelle on est sur la nature exacte de ce corps et sur le degré plus ou moins important de combinaison du chrome et du zinc sous forme de chromite de zinc, faits déjà relevés dans un mémoire antérieur¹⁾.

Les essais que nous avons effectués sur WS_2 indiquent que ce sulfure serait un semi-conducteur du type n, appuyant ainsi les résultats de *Heckelsberg* et al. mentionnés plus haut.

Valeur des énergies d'ionisation interne. On sait que la résistivité électrique spécifique peut, en général, être représentée en fonction de la température absolue T par une loi de la forme²³⁾:

$$\varrho = C \cdot e^{\Delta E / 2 k T} \quad \text{ou} \quad \ln \varrho = \Delta E / 2 k T + \ln C$$

où k = constante de *Boltzmann* = $8,61 \cdot 10^{-5}$ e.v. deg.⁻¹

ΔE = énergie d'ionisation interne exprimée en électrons-volts (e.v.).

Ainsi, le tracé des valeurs de $\log \varrho$ en fonction de $1/T$ donnera une droite dont la pente, égale à $\Delta E / 2 k$, permettra de déterminer la valeur de l'énergie d'ionisation interne. Ce calcul des énergies d'ionisation interne a été effectué à partir des valeurs de $-\log \kappa$ (v. tableau VI).

Il est intéressant de relever la similitude des valeurs de l'énergie d'ionisation interne de $2 \text{ ZnO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$ et de WS_2 . D'autre part, on remarquera la diminution appréciable de cette énergie lorsque l'on

²³⁾ Voir, par exemple, la référence²⁾, page 24.

Tableau VI.

 ΔE (en e. v.)

Semi-conducteur \ Gaz	vide	H ₂	O ₂	N ₂	Air
ZnO	0,16	0,18	0,14	—	0,14
CuO	0,36	0,35	0,35	0,36	—
2 ZnO, Cr ₂ O ₃	0,09	0,07	0,08	—	—
WS ₂	0,09	0,09	—	—	—

passé de l'oxyde simple ZnO à l'oxyde mixte 2 ZnO, Cr₂O₃. Ce dernier fait peut être rapproché de la diminution de l'énergie d'activation de chimisorption, observée par *Taylor* et mentionnée dans notre mémoire précédent¹). Il constitue, à nos yeux, une nouvelle preuve de l'intérêt que revêt l'étude des propriétés électriques des catalyseurs pour la compréhension des phénomènes de la catalyse hétérogène.

RÉSUMÉ.

Nous exposons la méthode, fondée sur les principes indiqués par *Völkl*, que nous avons élaborée pour la détermination de la conductibilité électrique spécifique des semi-conducteurs pulvérulents.

Cette méthode, vérifiée sur des semi-conducteurs dont la conductibilité électrique spécifique a déjà été déterminée par divers auteurs et par des procédés différents, se révèle applicable aux poudres pouvant être obtenues sous forme de granules de résistance mécanique suffisamment élevée.

A l'aide de cette méthode on a déterminé la conductibilité électrique spécifique de deux semi-conducteurs, WS₂ et 2 ZnO, Cr₂O₃, dont les propriétés catalytiques ont été étudiées dans la 1^{ère} partie, les mesures ont été faites à diverses températures, dans le vide et en atmosphère d'air, d'azote, d'oxygène ou d'hydrogène.

Les résultats obtenus sont utilisés pour le calcul de l'énergie d'ionisation interne des semi-conducteurs suivants: ZnO; CuO; 2 ZnO, Cr₂O₃; WS₂.

